



**FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA**

**Entwicklung amphiphiler Thiazole zum
Einsatz in der Langmuir-Blodgett Technik**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Martin Kaufmann
geboren am 16. Juni 1989 in Gera

Gutachter:

1. Prof. Benjamin Dietzek, Institut für Physikalische Chemie, FSU Jena
2. Prof. Rainer Beckert, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, FSU Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 19.12.2018

DANKSAGUNG

Ich möchte an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen um allen Leuten zu danken, die zum Gelingen dieser Arbeit einen Beitrag geleistet haben.

Zuallererst möchte ich mich aufrichtig bei Prof. Rainer Beckert und Prof. Benjamin Dietzek für die Aufnahme als Promotionsstudent danken. Dabei genoss ich viele Freiheiten und konnte das Thema frei in verschiedene Richtungen gestalten. Die zahlreichen gemeinsamen Diskussionen haben mir dabei geholfen, mir eine kritische Betrachtung von Daten und bekanntem Wissen anzueignen. Zudem standen Sie mir stets mit Rat und Tat in jeglichen Belangen zur Seite.

Zudem gebührt ein besonderer Dank Dr. Martin Presselt. Er hat nicht nur maßgeblich zur Themenfindung und -definition beigetragen, sondern war stets in allen eher physikalisch-chemischen Fragestellung mein Ansprechpartner. Zudem ermöglichte er mir die Teilnahme an zahlreichen Konferenzen, die mich wissenschaftlich entscheidend geprägt und zu meiner wissenschaftlichen Weiterentwicklung beigetragen haben.

Ganz herzlich möchte ich mich bei allen Mitglieder der AG Beckert; Dieter, Dominique, Stefan, Dörthe, Anja, sowie allen ehemaligen Mitgliedern, Stefan², Stefanie, Svenja, Lorena, Susi, Roberto, Kevin und Erik bedanken. Ich konnte in einer wundervollen, familiären Atmosphäre arbeiten, bei der einem ein guter Ratschlag immer sicher war. Es gab mit Euch wirklich ein paar unvergessliche Wanderungen und Abende.

Den gleichen Dank möchte an allen Mitglieder der AG Presselt, Torsten, Julia, Felix, Max, Karin und Saunak richten, die mir immer in allen Belangen hilfreich zur Seite standen und stets das Beste aus meine Molekülen herausgeholt haben.

Zudem möchte ich mich bei der kompletten Analytikabteilung des IOMC und des IAAC für die Erstellung der zahlreichen NMR-Spektren (Dr. Günter, Dr. Bellstedt, Fr. Sentis, Fr. Rrambach, Fr. Pielenz), sowie der MS-Spektren (Dr. Poppitz, Fr. Schönau, Fr. Heineck)

und Elementaranalysen (Fr. Köhn, Fr. Lentvogt) bedanken.

Herrn Dr. Görls danke ich herzlich für die Anfertigung der zahlreichen Röntgenkristallstrukturanalysen, ganz gleich wie klein oder „zweidimensional“ die Kristalle auch waren.

Bei Dr. Friebe, Dr. Gampe, Dr. Schulz, Herrn Rohland und Herrn Das möchte ich mich aufrichtig für die Unterstützung bei den elektrochemischen Messungen bedanken. Nur durch ihre tollen Erklärungen und Hilfe konnte ich mich letztlich für die Elektrochemie begeistern.

Ein ganz spezieller Dank gilt meinen Studenten, Florian Küllmer, Vivian Stefanow, Andrei Stanca, Anja Lorenz, Stefan Götz, André Schuhmann, Paul Klemm und Philip Rohland, durch welche ich meine Lehre-Fähigkeiten erproben konnte. Sie haben mir gezeigt, wie viel Spass es machen kann, als „Lehrer“ Anderen Fähigkeiten beizubringen und mit ihnen ganz neue Konzepte und Strategien zu entwickeln und zu planen.

Zudem möchte ich mich bei Alice, Oli und Caro für das Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken, da sie auch nach mehreren Korrekturrunden immer wieder einige Verbesserungsvorschläge parat hatten.

Ich danke all meinen Freunden, und ganz speziell den Mitgliedern der Kendoabteilung Jena für die notwendige Ablenkung, all den Spaß und durchgehende Unterstützung meiner Vorhaben.

Zu tiefst verbunden möchte ich meinen Freunden und „Mitleidenden“(Kommilitonen), Oliver Guntner, Anja Lorenz, Sven Ziegenbalg, Judith Schirneck und Philip Rohland zeigen. Eure wundervolle Freundschaft, aufmunternden Worte und stets gewisse Hilfe haben mir sehr dabei geholfen die letzten Jahre durchzuhalten.

Zu guter Letzt möchte ich mich mit ganzen Herzen bei meiner Familie bedanken, speziell meinen Eltern und Brüdern. Ohne euch wäre das alles hier niemals möglich gewesen.

INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung	iii
Publikationsliste	xi
I Einleitender Teil	1
1 Einleitung	3
1.1 Vorwort	3
1.2 Langmuir-Blodgett Technik	5
1.3 4-Hydroxy-1,3-Thiazole	9
2 Motivation und Zielstellung	13
II Ergebnisse und Diskussion	17
3 Variation der Länge der Spacereinheit der Pyridylthiazole	19
3.1 Zielmoleküle	19
3.2 Synthesen	20
3.3 Eigenschaften in Lösung	22
4 Variation der Art des Spacers und der Kopfgruppe der Push-Pull-Thiazole	29
4.1 Zielstrukturen	29
4.2 Synthesen	30
4.3 Struktur des Push-Pull-Thiazols 11b	40
4.4 Eigenschaften in Lösung	41
5 Inverse Polarität der Thiophenthiazole	47
5.1 Zielstrukturen	47
5.2 Synthesen	49

5.3	Eigenschaften in Lösung	50
6	Systematische Variation des Chromophors	53
6.1	Zielstrukturen	53
6.2	Synthesen	55
6.3	Eigenschaften in Lösung	60
7	Thiazoldimere	67
7.1	Zielstrukturen	67
7.2	Synthesen	68
7.3	Strukturen	73
7.4	Eigenschaften in Lösung	77
8	Morphologische Untersuchungen der Thiazole	83
9	Zusammenfassung und Ausblick	87
10	Experimenteller Teil	93
10.1	Reagenzien und Techniken	93
10.2	Geräte und Methoden	93
10.3	Synthesen	94
10.3.1	Synthese 4-Hydroxythiazole	94
10.3.2	Synthese der Ether der Thiazole	97
10.3.3	Synthese der Carbonsäuren	107
10.3.4	Synthese der Sulfonsäuren	114
10.3.5	Suzuki-Reaktion der Thiazole	116
10.3.6	Homokupplung der Thiazole	117
III	Anhang	121
	References	144
	Selbstständigkeitserklärung	156

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1	Funktionsweise eines LB-Trogs.	6
1.2	Schema zu den Strukturmotiven bekannter amphiphiler Farbstoffe für die LB-Technik.	8
1.3	Zugangswege zu den 4-Hydroxy-1,3-Thiazolen	9
1.4	Grundstruktur eines 4-Hydroxy-1,3-Thiazols	10
1.5	Modularer Aufbau eines 4-Hydroxythiazols.	11
2.1	Schema zum Aufbau der Aktivschicht	14
2.2	Grafik zu den geplanten Modifikationen der amphiphilen Farbstoffe.	15
3.1	Syntheschema der Pyridylthiazole 3	20
3.2	Syntheschema des amphiphilen Pyridylthiazols 6	21
3.3	UV-vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von 3a , 3b und 3c	23
3.4	UV-vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von 4 und 6	24
3.5	Solvatochromie von 6	24
3.6	UV-vis- und Fluoreszenzspektren der Protonierung von 6	25
3.7	Cyclovoltammogramme von 4 und 6	27
4.1	Zielstrukturen des Push-Pull-Thiazoltypes.	31
4.2	Syntheseroute der Push-Pull-Thiazole 11	32
4.3	Fotographische Aufnahme von 11b	33
4.4	Synthese der Push-Pull-Thiazole 15	34
4.5	Syntheseroute des Push-Pull-Thiazols 17	36
4.6	Syntheseroute zum Push-Pull-Thiazol 20 und 23	38
4.7	Röntgenkristallstrukturanalyse von 11b in einem Einkristall. Oben links: Abbildung der Struktur mit ausgewählten Atomlabeln und Bindungswinkeln, Oben Rechts: Darstellung der Elementarzelle und Dimerisierung der Carbonsäuregruppen, Unten: Darstellung einer Schicht im Kristall mit parallelen und senkrechten Blinkwinkel für Schicht.	40
4.8	Mesomerie von 11b	41

4.9	Solvatochromie von 11b und 15	43
4.10	UV-vis- und Fluoreszenzspektren der Protonierung von 11b	44
4.11	Cyclovoltammogramme von 11b (links) und 15	45
5.1	Grafik der Struktur der Thiazole mit inverser Polarität	48
5.2	Syntheseplan des Thiazols 26	49
5.3	UV-vis- und Fluoreszenzspektren von 26b	51
5.4	Bestimmung der CMC von 25b	52
5.5	Cryo-TEM Aufnahme von 25b	52
6.1	Zielstrukturen der Thiazole zur systematischen Variation des Chromophors	54
6.2	Syntheseroute zu den 5-Methyl-Thiazolen 29	56
6.3	Syntheseroute zu den 5-Bromphenyl-Thiazolen 32	57
6.4	Fotographische Aufnahme der 5-(Bromphenyl)Thiazole 32	57
6.5	Syntheseroute zu den 5-Methoxybiphenyl-Thiazolen 34	58
6.6	Dimerisierungsnebenprodukt während einer Stille-Kupplung	59
6.7	Foto der 5-Methoxybiphenyl-Thiazole 34	59
6.8	Strukturformeln von 32b und 34b	60
6.9	UV-vis- und Fluoreszenzspektren der Aminothiazole A	61
6.10	UV-vis- und Fluoreszenzspektren der Nitrothiazole B	62
6.11	UV-vis- und Fluoreszenzspektren der Nitrothiazole C	64
6.12	Cyclovoltammogramme der Aminothiazole A , Nitrothiazole B und Pyridyl-thiazole C	66
7.1	Zugangsweg zu den Thiazoldimeren	68
7.2	Struktur des gemischten Dimeres	68
7.3	Syntheseplan zu den Ethylethern der Thiazoldimere 36	69
7.4	Syntheseplan zu den ω -Hexansäureestern der Thiazoldimere 38	70
7.5	Mesomeriegleichgewicht der deprotonierten Form von 42	70
7.6	Syntheseplan zum unveretherten Nitrodimer 42	71
7.7	Kristallisationsansatz im Überdruck von 36a	73
7.8	Darstellung der Struktur von 36c im Kristall	74
7.9	Darstellung der Struktur von 36a im Kristall	75
7.10	Darstellung der Struktur von 36b im Kristall	76
7.11	Benennung der Aromaten der Dimere 36	76
7.12	UV-vis- und Fluoreszenzspektren der Thiazoldimere 36	78
7.13	UV-vis- und Fluoreszenzspektren der Protonierung von 36a	80
7.14	UV-vis- und Fluoreszenzspektren der Protonierung von 36c	80
8.1	$\Pi(A)$ -Isotherme von 3a , 3b und 3c	85
9.1	Grafik zur abschließenden Bewertung aller durchgeführten Experimente	92
10.1	Fluoreszenzanregungs-Spektrum von 34b	144

TABELLENVERZEICHNIS

4.1	Übersicht der Versuche zur Verseifung von 14a	35
4.2	Übersicht der spektroskopischen Ergebnisse von 11b und 15	46
6.1	Übersicht der spektroskopischen Ergebnisse der Aminothiazole A , Nitrothiazole B und Pyridylthiazole C	63
7.1	Übersicht über die Bindungslängen und Torsionswinkel der Dimere 36 . . .	76
7.2	Übersicht der spektroskopischen Ergebnisse der Thiazoldimere 36 und deren protonierten Formen.	80
10.1	Crystal data and structure refinement for fo4814.	123
10.2	Bond lengths [Å] and angles [°] for fo4814.	123
10.3	Crystal data and structure refinement for fo5757.	127
10.4	Bond lengths [Å] and angles [°] for fo5757.	127
10.5	Crystal data and structure refinement for fo6280.	133
10.6	Bond lengths [Å] and angles [°] for fo6280.	133
10.7	Crystal data and structure refinement for fo6305.	140
10.8	Bond lengths [Å] and angles [°] for fo6305.	140

Publikationen

- **Stable and Easily Accessible Functional Dyes: Dihydrotetraazaanthracenes as Versatile Precursors for Higher Acenes**
D. M. Gampe¹, M. Kaufmann¹, D. Jakobi, T. Sachse, M. Presselt, R. Beckert, H. Görls,
Chemistry - A European Journal, 2015, Vol 21, pp 7571.
- **N-Phenylfluorubine: one functional dye – chromophor, fluorophor, electron-acceptor and more**
D. M. Gampe, S. Schramm, M. Kaufmann, H. Görls, R. Beckert,
New Journal of Chemistry, 2016, Vol 40, pp 10100.
- **On the Control of Chromophore Orientation, Supra-Molecular Structure and Thermodynamic Stability of an Amphiphilic Pyridyl-Thiazol upon Lateral Compression and Spacer Length Variation**
M. L. Hupfer, M. Kaufmann, F. Herrmann-Westendorf, T. Sachse, L. Roussille, K-H. Feller, D. Weiß, V. Deckert, R. Beckert, B. Dietzek, M. Presselt,
Applied Materials & Interfaces, 2017, Vol 9, 44181.
- **Introducing double polar heads to highly fluorescent Thiazoles: Influence on supramolecular structures and photonic properties.**
M. Kaufmann, M. L. Hupfer, T. Sachse, F. Hermann-Westendorf, D. Weiß, B. Dietzek, R. Beckert, M. Presselt,
Journal of Colloid and Interface Science, 2018, Vol 526, 410

¹ geteilte Erstautorenschaft

- **Tripodal Amphiphilic Push-Pull-Thiazoles: Intramolecular Acid-Base-Chemistry Determines Supramolecular Structure and Optoelectronic Properties**
M. L. Hupfer, M. Kaufmann, L. Roussille, S. K. Das, D. Weiß, K. Hinrichs, V. Deckert, B. Dietzek, R. Beckert, M. Presselt,
in Vorbereitung.

Posterbeiträge

- **New Amphiphilic 4-Hydroxy-1,3-thiazoles - Possible Candidates for Chromophores in DSSCs and Organic Solar Cells?**
6th International Symposium : Technologies for Polymer Electronics (TPE 14),
05/2014
- **New Amphiphilic 4-Hydroxy-1,3-thiazoles - Possible Candidates for Chromophores in Organic Solar Cells and OLEDs**
1st International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials (1st IC³EM-2014),
09/2014
- **Amphiphilic 4-Hydroxy-1,3-thiazoles – A Tool to Hierarchical Structured Active Layer in Organic Solar Cells and OLED's**
12th International Symposium on Functional π -Electron Systems (F π -12)
07/2015
- **Amphiphilic 4-Hydroxy-1,3-thiazoles – A Tool to Hierarchical Structured Active Layer in Organic Solar Cells and OLED's**
12. Tagung über Iminiumsalze (IMSAT-12)
09/2015
- **Synthesis and Characterization of Novel Azaacenes as Chromophores in Active Layers of Organic Opto-Electronic Devices**
MRS Spring Meeting & Exhibit (MRS S16)
03/2016
- **4-Hydroxy-1,3-thiazoles – Building Blocks for Hierarchically Structured Active Layers in Organic Solar Cells and OLED's**
MRS Spring Meeting & Exhibit (MRS S16)
03/2016
- **Synthesis and Characterization of Novel Azaacenes as Chromophores in Active Layers of Organic Opto-Electronic Devices**
GDCH-Tagung: 25. Lecture Conference on Photochemistry
09/2016

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Ac	Acetylrest
Alk	Alkylrest
AlkX	Alkylhalogenid
BHJ	Bulk heterojunction
Bu	Butylrest
CMC	kritische Mizellenkonzentration
dba	Dibenzylidenacetone
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide
DCM	Dichlormethan
DHP	3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSSC	Dye-sensitized solar cell (Farbstoff-Solarzelle)
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethylrest
eq	Äquivalente
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
LB	Langmuir-Blodgett
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
Me	Methylrest

MOM	Methyloxymethylrest
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OLED	organische Leuchtdiode
OFET	organischer Feldeffekttransistor
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCBM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -Buttersäuremethylester
Ph	Phenylrest
Pr	Propylrest
PTFE	Polytetrafluorethylen
Py	Pyridylrest
RT	Raumtemperatur
TBA	Tetrabutylammoniumion
TBS	Dimethyl-tert-butylsilylrest
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure
TFE	Trifluoroethanol
TMS	Trimethylsilylrest
THP	Tetrahydropyran
Tol	Toluol
Ts	Tosylrest
UV-vis	Ultraviolett-sichtbar (-Spektroskopie)

Teil I

Einleitender Teil

KAPITEL 1

EINLEITUNG

1.1 Vorwort

In den letzten Jahrzehnten hat die Bedeutung der organischen Halbleitertechnik, auch organische Elektronik oder „plastics electronics“ genannt, erheblich zugenommen.^[1] Als im Jahre 2000 *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shirakawa* den Chemie-Nobelpreis „für die Entdeckung und Entwicklung von leitenden Polymeren“ verliehen bekamen^[2], fand deren Herstellung und Anwendung noch größtenteils in Forschungslaboren statt. IDTechEx berechnete 2007 den Marktanteil an „printed electronics“ auf \$ 1,8 Milliarden, welcher sich 2017 auf \$ 29,3 Milliarden erweitert hat^[3]. Dieses Wachstum ist größtenteils auf die Weiterentwicklungen von organischen Leuchtdioden-Displays (OLED-Displays) zurückzuführen, während viele andere Technologien, wie z.B. die organische Photovoltaik nur einen sehr geringen Anteil beitragen. Daher steckt im Thema organische Elektronik noch immer ein enormes Potenzial und die Forschung hieran ist essentiell^[4]. Aufgrund der stetig wachsenden, technologischen Herausforderungen unserer Gesellschaft sind speziell die organischen Dünnschicht-Technologien von zunehmendem Interesse. Im Gegensatz zu den gängigen Silizium-basierten Technologien bieten diese viele Vorteile wie eine transparente^[5], sehr leichte Bauweise^[6], Flexibilität der Bauteile^[5, 7], die Möglichkeit komplexe Strukturen zu drucken^[8, 9], oder sehr hohe Leuchtkraft und Farbtiefe als OLED's zusammen mit einer hohen Energieeffizienz ^[9–11]. Trotz dieser vielen attraktiven Eigenschaften besitzen die verwendeten Materialien Nachteile gegenüber anorganischen Halbleitern wie kürzere Lebenszeiten^[12], geringere Stabilitäten^[13], oder geringere Ladungsträgerbeweglichkeiten^[9].

Viele dieser Nachteile beruhen auf der bislang noch nicht vollständig kontrollierbaren Struktur der einzelnen Schichten der Bauelemente. Die supramolekulare Anordnung der Moleküle in den Schichten hat hierbei direkten Einfluss auf z.B. die Absorptions- und Emissionsspektren[14–16], die Quantenausbeuten[17, 18] oder das elektrochemische Potenzial[18, 19]. Aus diesem Grund wurden verschiedene Techniken entwickelt, mit denen gezielt Morphologien beeinflusst und teilweise kontrolliert werden können. Eine vielversprechende Methode ist hierbei die Langmuir-Blodgett Technik (LB-Technik), bei der an einer Flüssig-Gas-Grenzfläche eine definiert strukturierte feste Phase eines Amphiphils erzeugt wird. 1934 und 1935 wurden von *Blodgett* und *Langmuir* die ersten Experimente zur Kompression diverser Fettsäuren zu monomolekularen Schichten und deren anschließende Abscheidung auf verschiedenen Substraten veröffentlicht[20, 21]. Wenige Jahre später erfolgte der sukzessive Aufbau von 3001 Monolagen Barium-Kupfer-Stearat, was umfangreiche Untersuchungen zu vielen wichtigen Parametern der Methode ermöglichte[22]. In den 80er Jahren wurden intensive Untersuchungen u.A. zu den nicht-linear optischen Eigenschaften von LB-Filmen betrieben[23]. Dennoch hatte die LB-Technik noch einige Herausforderungen, wie die Reproduzierbarkeit während der Abscheidung der Filme, zu bewältigen.[24] Zudem gab es zu dieser Zeit nur eingeschränkte Methoden zur Charakterisierung der Morphologie in der kondensierten Phase, als auch in den resultierenden festen Filmen. Anfang der 90er Jahre wurden mithilfe neuer Methoden, basierend auf Röntgenstrahlung, umfangreiche Studien zur Strukturaufklärung in LB-Filmen unternommen[25]. In den letzten beiden Jahrzehnten fokussierte sich die Forschung zunehmend auf spezialisiere Anwendungen und der Etablierung neuer Ausgangsmaterialien für LB-Filme. Kürzlich wurden von *Ariga et al.* die neusten Entwicklungen der LB-Technik, wie der Einsatz von Polymeren und Polyelektrolyten zum Aufbau von „glued“ LB-Filmen, die Verwendung einer Langmuir-Schicht als Sensor, oder einzigartige supramolekulare Strukturen, die nur durch eine Kompression der Oberfläche erreicht werden können, zusammengefasst[26]. Es wird zudem der signifikante Unterschied der LB-Technik zu anderen verwandten Methoden, wie der „Layer-by-Layer“-Methode hervorgehoben; nur die LB-Technik ermöglicht eine laterale Kontrolle der molekularen Anordnung der resultierenden Filme.

Um diesen Vorteil effektiv für neue Anwendungen nutzen zu können, werden weiterhin neue amphiphile Materialien benötigt. Nachdem die Auswahl der Substanzen der organischen Elektronik, speziell der organischen Photovoltaik, lange Zeit von Polymeren dominiert wurde, erhalten neuerdings „small molecules“ wieder verstärkt Beachtung[27–29], wodurch mittlerweile Effizienzen von über 10% erreichbar sind[30]. Im Vergleich dazu sind mit den traditionellen P3HT/PCBM-Solarzellen maximale Effizienzen von ca. 5% erreicht. Die 4-Hydroxy-1,3-Thiazole stellen hierbei eine vielversprechende Stoffklasse dar, da sie

chemisch leicht modifizierbar sind, wodurch eine Anpassung an eine spezielle Anwendung generell gut realisierbar ist.

In der vorliegenden Arbeit werden Synthesestrategien zu neuen 4-Hydroxy-1,3-Thiazolen für eine Anwendung in der Langmuir-Blodgett Technik entwickelt und erprobt. Die Farbstoffe werden mit verschiedenen strukturbildenden Substituenten ausgestattet sein, die eine Definition der Anordnung im Festkörper ermöglichen sollen. Zudem wird eine Charakterisierung der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften in Lösung durchgeführt. Für einige Kandidaten werden initiale Versuche mit der LB-Technik erprobt und somit deren Eignung für diese validiert.

1.2 Langmuir-Blodgett Technik

Die Langmuir-Blodgett Technik ist eine Methode um Selbstorganisation von Molekülen zu unterstützen. Hierbei werden amphiphile Moleküle an einer Wasser-Luft Grenzfläche komprimiert und als fester Film abgeschieden. In Abbildung 1.1 ist die Funktionsweise einer Langmuir-Blodgett Apparatur veranschaulicht. Der LB-Trog besteht üblicherweise aus einem hydrophoben, chemisch inerten Material, wie PTFE. Dieser ist mit hochreinem Wasser gefüllt, um gleichmäßige, reproduzierbare Interaktionen zwischen der Subphase mit dem zu komprimierenden Material zu gewährleisten.

Die Änderung des Oberflächendrucks wird mithilfe einer Wilhelmy-Waage erfasst.[31] Diese besteht aus einem kleinen Stück Filterpapier oder Edelmetall, zumeist ein kleines Platinplättchen (wenige Quadratzentimeter), welches über einen dünnen Draht an einem Waagebalken befestigt ist. Das Plättchen taucht leicht in die Wasseroberfläche des Trogs ein, wodurch sich aufgrund der Kapilarkräfte ein Meniskus bildet. Durch dieses Meniskus und abhängig von der Oberflächenspannung des Wassers wird das Plättchen ins Wasser gezogen und die resultierende Kraftänderung kann durch den Waagebalken detektiert werden.

Es wird eine Lösung des Amphiphils in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel auf den Trog aufgetragen. Hierbei wird typischerweise Chloroform oder Dichlormethan genutzt, da diese einen hohen Dampfdruck besitzen und somit schnell bei Raumtemperatur verdampfen. Dies ist notwendig damit nach dem Verdampfen des Lösungsmittels alle Moleküle einzeln (und zunächst ungeordnet) auf der Wasseroberfläche vorliegen. Nun werden die beiden Barrieren zusammengeschoben, wodurch die Wasseroberfläche dazwischen komprimiert wird. Somit verringert sich kontinuierlich die verfügbare Fläche der Moleküle, wodurch diese stetig dichter gepackt werden. Zu Beginn besitzen alle Moleküle genug Platz um frei von Wechselwirkungen einzeln vorzuliegen. Diese Anordnung wird als quasi-2D Gasphase bezeichnet. In dieser Phase findet kein Anstieg des Oberflächendrucks während der

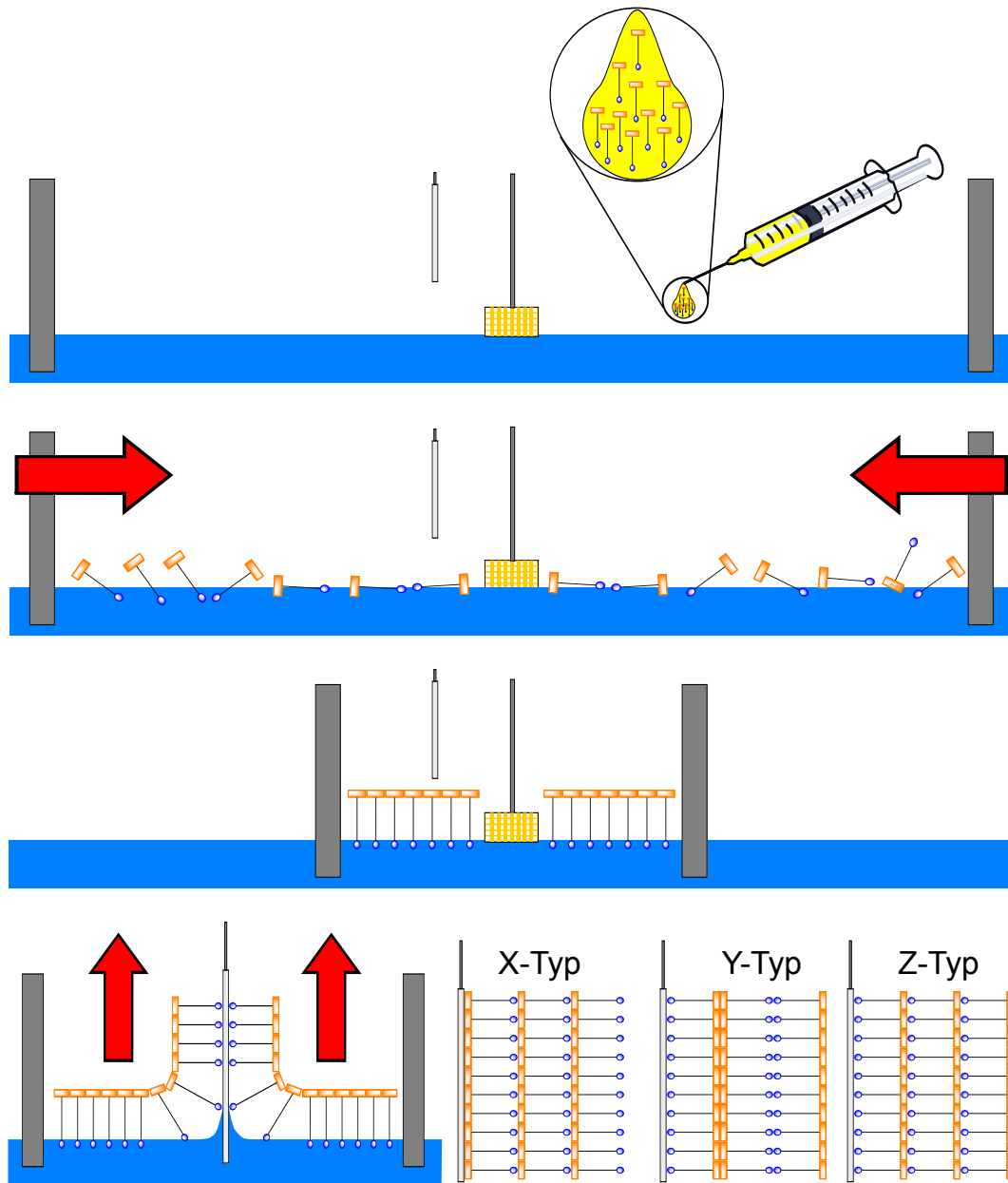


Abbildung 1.1: Funktionsweise eines LB-Trogs. Erste Reihe: Auftragen einer Lösung eines Amphiphils auf die Wasseroberfläche des Trog. Zweite Reihe: Das Lösungsmittel ist verdampft und die Amphiphile liegen einzeln und ungeordnet auf der Wasseroberfläche vor. Die beweglichen Barrieren werden zusammengefahren und die Wasseroberfläche komprimiert. Der Oberflächendruck wird durch eine Wilhemy-Waage (gelbes Gitter) ermittelt. Dritte Reihe: Die Amphiphile wurden komprimiert und liegen nun hochstrukturiert vor. Es hat sich eine feste Langmuir-Schicht ausgebildet. Vierte Reihe: Links: Abscheidung der Langmuir-Schicht auf einem Glassubstrat. Rechts: drei verschiedene Möglichkeiten der Abscheidung bei Mehrschicht-Anordnungen.

Komprimierung statt. Nach einer gewissen Kompression setzen intermolekulare Wechselwirkungen ein, wodurch sich das System zu einer quasi-2D Flüssigphase verändert. Durch die kontraktiven Wechselwirkungen der Moleküle steigt der Oberflächendruck zunehmend an. Ab einem Grenzwert kann diese flüssige Anordnung nicht weiter komprimiert werden. Es folgt ein Phasenübergang, meist zu einer quasi-2D Festphase. Nach dem Phasenübergang steigt der Oberflächendruck signifikant schneller an, da nun oft sterische Effekte die Anordnung beeinflussen. Der Oberflächendruck steigt solange weiter an, bis die Moleküle die dichteste mögliche Packung in dieser Anordnung eingenommen haben. Eine weitere Komprimierung kann zwei denkbare Auswirkungen haben, die vor allem vom verwendeten Amphiphil abhängig sind. Einerseits kann sich ein Mehrschichtensystem ausbilden. Dies würde bedeuten, dass ein Teil der festen Phase unter Wasser gedrückt wird und sich ein zweiter Film über diesen legt. Somit verringert sich der benötigte Flächenbedarf, weshalb der Oberflächendruck erst konstant bleibt und anschließend sinkt. Eine zweite Möglichkeit wäre ein Kollabieren der Langmuir-Schicht. Hierbei bilden sich oft kugelförmige Mizellen oder Vesikel aus, welche durch ihre 3D-Struktur einen wesentlich geringeren Flächenbedarf auf der Wasseroberfläche besitzen. Hierbei erfolgt ein sprunghafter Abfall des Oberflächendrucks. Diese typischen Phasen während einer Kompression auf einem LB-Trog werden in einer LB-Isotherme zusammengefasst, welche eine der wichtigsten Charakteristika der LB-Technik darstellt. Durch die Steuerung der Barrieren und der Druckmessung durch die Wilhelmy-Waage kann somit ein bestimmter Oberflächendruck eingestellt und konstant gehalten werden. Da jeder Druck einer Anordnung der Moleküle entspricht, kann die Morphologie der Langmuir-Schicht kontrolliert werden.

Im Anschluss kann diese definierte Monoschicht auf ein Substrat übertragen werden. Dabei bestehen mit der „Upstroke“- und der „Downstroke“-Methode zwei grundsätzliche Möglichkeiten zur Abscheidung der Filme. Bei Mehrschichtexperimenten gibt es dementsprechend drei Varianten der Reihenfolge der Schichten, den X-Typ, Y-Typ und Z-Typ (siehe Abbildung 1.1, unterste Reihe).

Die Wahl des Amphiphils für die LB-Technik ist einer der Haupteinflüsse auf die spätere Struktur der abgeschiedenen LB-Filme. Wie bisher beschrieben wurden klassisch Fettsäuren, bzw. deren Metallsalze, als Ausgangsverbindung in der LB-Technik benutzt. Mit dem Fortschreiten der Technologien haben jedoch zunehmend funktionelle Materialien, wie Farbstoffe, Einzug in diese gefunden. Hierbei kann man drei strukturell grundlegend unterschiedliche Ansätze im molekularen Design beobachten. In Abbildung 1.2 sind die Grundtypen dargestellt. Beim Typ **PC** (polares Chromophor) ist am Chromophor mindestens eine polare Kopfgruppe und mindestens eine Alkylkette angebracht. Durch die Kopfgruppe(n) wird das Chromophor sehr hydrophil und stellt den wasserlöslichen, und die Alkylkette

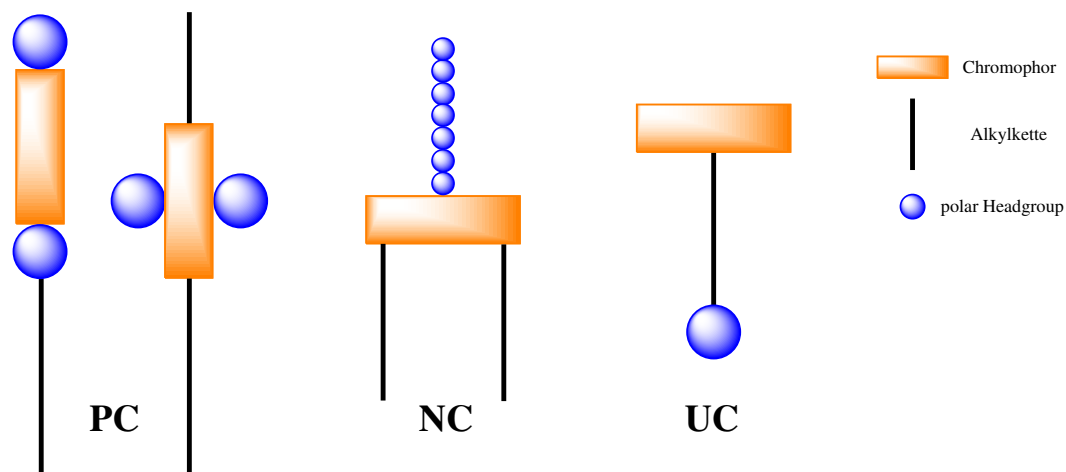


Abbildung 1.2: Schema zu den Strukturmotiven bekannter amphiphiler Farbstoffe für die LB-Technik. **PC** (polares Chromophor): hydrophiles Chromophor mit hydrophoben Seitenketten, **NC** (neutrales Chromophor): Chromophor befindet sich mittig zwischen den hydrophilen und hydrophoben Seitenketten, **UC** (unpolares Chromophor) am Chromophor ist eine hydrophobe Seitenkette mit einer hydrophilen Kopfgruppe angebracht.

den hydrophoben Anteil des Amphiphils dar. Dieser Aufbau wurde bereits bei Amin/Iminenthaltenden Farbstoffen, wie Cyaninfarbstoffen[32–34] oder Styrylfarbstoffen[35] eingesetzt. Die LB-Filme eines solchen Farbstoffes wurden u.a. bereits als Kationen-Sensoren verwendet[36]. Beim Aufbau des Typ **NC** (neutrales Chromophor) stellt das Chromophor die Grenze zwischen den hydrophoben und hydrophilen Anteil des Moleküls dar. Hierbei sind meist längere polare Ketten, wie Olio- und Polyglycoleinheiten am π -System angebracht, wodurch sich das Chromophor zumeist flach an der Wasseroberfläche anordnet. Typische Beispiele hierfür wären Quadratsäurefarbstoffe[37–39] oder Diketopyrrolopyrrolfarbstoffe[40], da beide Farbstoffklassen mehrere, terminale Kupplungspositionen für die entsprechenden Seitenketten besitzen. Der letzte Typ **UC** (unpolares Chromophor) stellt eine Mischung aus den beiden vorherigen Strukturen dar. Wie im Typ **PC** ist eine polare Kopfgruppe als hydrophiler Anteil vorgesehen. Diese ist jedoch über eine flexible Alkylkette (Spacer) mit dem Chromophor verbunden, welches wie bei Typ **NC** eher zum hydrophoben Teil des Moleküls gehört. Der Aufbau ähnelt damit dem von natürlichen Fetten, jedoch ist ein Chromophor anstatt des Glycerolrestes eingebaut. Bisher gibt es im Vergleich zu den anderen Strukturmotiven nur verhältnismäßig wenige Studien zu diesem Typ **UC**. [41–45] Amphiphile dieses Typs sind unter Kompression ausschließlich mit der kleinen Kopfgruppe in der Wasseroberfläche verankert, während sich die Alkylketten kompakt packen kön-

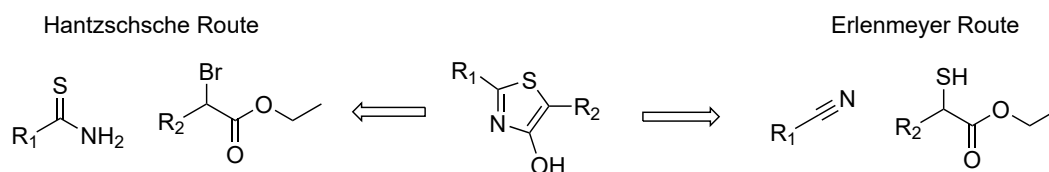


Abbildung 1.3: Die zwei häufigsten synthetischen Zugangswege zur Stoffklasse der 4-Hydroxy-1,3-Thiazole.

nen[46]. Durch die Flexibilität der Alkylspacer ist zudem der Einbau des Farbstoffes in die LB-Schicht möglich[47]. Da bei dichteren Packungen der LB-Filme auch die Chromophore wechselwirken können, entstehen verschiedene Aggregate, die zusätzlich die photonischen Eigenschaften des Materials beeinflussen[48].

1.3 4-Hydroxy-1,3-Thiazole

Die 4-Hydroxy-1,3-Thiazole sind eine Stoffklasse von Heterozyklen, welche aus einem zweifach substituierten Fünfring, einem Stickstoffatom und einem Schwefelatom, besteht. In Abbildung 1.4 ist die Grundstruktur dieser dargestellt. In der 2- und 5-Position können beliebige Substituenten abgebracht werden, ohne dass die Aromatizität des Systems aufgehoben wird. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit einer Tautomerie zu Thiazolin-4-on, welche jedoch für Derivate mit aromatischen Resten in der 2-Position vollständig auf der Seite der 4-Hydroxythiazole liegt[49]. In dieser Arbeit werden ausschließlich Derivate in der 4-Hydroxy-Form betrachtet.

Die gängigen Zugangswege zu den 4-Hydroxythiazolen sind in Abbildung 1.3 dargestellt. Die wohl am häufigsten genutzte Variante ist die *Hantzschsche* Route, bei der ein Thioamid mit einem α -Brom-Essigsäureester umgesetzt wird. Eine zweite Variante ist die *Erlenmeyer* Route, welche ein Nitril mit einem α -Mercapto-Essigsäureester zur Reaktion gebracht wird. Der primäre Unterschied bezüglich der Nutzung dieser Routen besteht in der Wahl der beiden Substituenten R_1 und R_2 der Edukte. Während die Nitrile für die *Erlenmeyer* Route generell gut zugänglich sind, oder direkt kommerziell verfügbar sind, gibt es erheblich weniger α -Mercapto-essigsäuren, weshalb hierbei fast nur die Thiomilchsäure zur Installation eines Methylsubstituenten eine Rolle spielt. Die meisten Nitrile sind zudem leicht in die entsprechenden Thioamide umwandelbar und stehen damit ebenso der *Hantzschschen* Route zur Verfügung. Zudem gibt es spezielle Methoden der Bromierung von benzyllischen Positionen, wie der *Wohl-Ziegler*-Bromierung, wodurch das eine Vielzahl von Substituentenmustern für das zweite Edukt, die α -Brom-essigsäureester, synthetisierbar sind.

Das Strukturelement des kationischen 4-Hydroxythiazols wurde in den 80er Jahren hin-

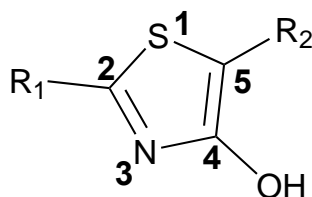


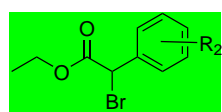
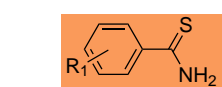
Abbildung 1.4: Grundstruktur eines 4-Hydroxy-1,3-Thiazols

sichtlich ihrer entzündungs- und gerinnungshemmenden Wirkung ausführlich untersucht [50–52]. Die neutralen 4-Hydroxythiazole wurden wenige Jahre später von *Kerdesky et al.* hinsichtlich ihrer medizinischen Wirkung erforscht. Dabei wurden umfangreiche systematische Studien zur Synthese, als auch biologische Test dieser durchgeführt[53–55]. Es ist dabei nicht zufällig, dass gerade die 4-Hydroxythiazole hinsichtlich ihrer biologisch/pharmakologischen Eigenschaften untersucht wurden; das für den Körper essentielle Vitamin B1, auch Thiamin genannt, ist ein *N*-alkyliertes Thiazol mit einem Hydroxyethyl-Substituenten. Aufgrund dieses prominenten, natürlich vorkommenden Vertreters wurde für lange Zeit einer zweiten, typischen Eigenschaft der Stoffklasse kaum Beachtung geschenkt.

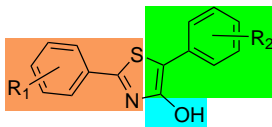
Das Strukturmotiv der 4-Hydroxythiazole kommt zudem im Luciferin/Oxiuciferin von Glühwürmchen vor, wo es als Emitter der Biolumineszenz wirkt[56]. Die typische, intensive Fluoreszenz der 4-Hydroxythiazole am Beispiel eines Pyridylthiazols wurde erstmals 2007 von *Grummt et al.* untersucht [57]. Daraufhin wurden zunächst viele verschiedene Pyridylderivate dargestellt und für unterschiedliche Anwendungen modifiziert[58]. Da mit dem 2-(2-Pyridyl)-Substituenten eine 1,4-Diaza-1,3-dien-Struktur zwischen Pyridyl- und Thiazolstickstoff aufgebaut wird, konnte diese als Liganden für verschiedene Metallkomplexe genutzt werden[59–61]. Speziell die Rutheniumkomplexe wurden später als Antennen für Lichtsammelprozesse in der künstlichen Photosynthese [62], als auch zur Wasserstoffgenerierung genutzt [63, 64]. Zudem konnten die Thiazole zur Detektion von Fluoridionen[65], als polymerisierbares Fluorophor in verschiedenen Polymeren [66–68], oder als Donormolekül in FRET-Prozessen eingesetzt werden[69, 70].

Neuere Untersuchungen fokussieren sich wieder verstärkt auf grundlegende Struktureigenschaftsbeziehungen der 4-Hydroxythiazole. So untersuchte *Habenicht et al.* die Regioisomerie der 2- und 5-Position von zwei Nitrophenyl-Thiazolen[71]. Diese zeigten nicht nur eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute für ein Nitrogruppen enthaltendes Fluorophor, sondern auch einen bemerkenswerten bathochromen Shift in der Absorption und Emission. Zudem wurden verschiedene Push-Pull Thiazole synthetisiert, gezielt um eine Ethinylphenylgruppe erweitert und mit quantenchemischen Methoden charakterisiert[72]. Während die Lage der Absorptions- und Emissions-Spektren kaum eine Veränderung zeigten, konnte

Definition des Kernchromophors



Erweiterung/Modifikation des finalen Chromophors



Modifikation der morphologischen Eigenschaften

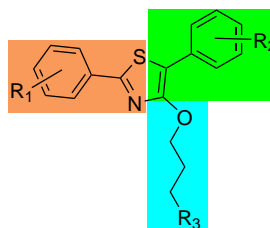


Abbildung 1.5: Modularer Aufbau eines 4-Hydroxythiazols.

eine erheblich größere Oszillatorstärke des HOMO-LUMO Übergangs bei allen Ethinylphenylderivaten festgestellt werden, welche sich in hohen molaren Extinktionskoeffizienten äußert. Schließlich wurden mehrere Synthesestrategien zu tiefrot emittierenden Donor-Akzeptorfarbstoffen mit unterschiedlichen Brückeneinheiten untersucht.

Alle bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf Moleküle, bei denen das 4-Hydroxythiazol also grundlegendes Chromophor strukturgebend ist. Von *Gampe et al.* wurden Farbstoffe entwickelt, in denen mehrere π -Systeme zu einem neuen Chromophor verknüpft wurden[73–75]. So konnten die Thiazole als Donorchromophor mit Benzothiadiazolen und Tetraazaacenen als Akzeptor effektiv gekoppelt werden, wodurch sehr geringe HOMO-LUMO Bandlücken entstehen. Diese neuartigen Farbstoffe sind damit vielversprechende Kandidaten für die organische Halbleitertechnik.

Die Möglichkeit der Modifikationen der 4-Hydroxythiazole für all diese unterschiedlichen Anwendungsbereiche beruhen auf einer weiteren Besonderheit, welche diese Farbstoffklasse so vielseitig gestalten lässt; die Synthese dieser ist modular aufgebaut. In Abbildung 1.5 ist das Prinzip veranschaulicht. Durch die Wahl des Thioamides (im Bild orange) kann das Kernchromophor definiert werden. Das Phenylacessigsäurederivat (im Bild grün) bietet die Möglichkeit mit elektronenschiebenden, elektronenziehenden, oder kupplungsfähigen Substituenten die finalen photophysikalischen Eigenschaften genau einzustellen. Abschließend kann durch Derivatisierung der Hydroxygruppe ein Ether aufgebaut werden, mit welchem Einfluss auf die Morphologie genommen werden kann. Hierbei können alle Edukte einzeln optimiert aufgebaut werden und final in zwei Schritten zusammengesetzt werden. Somit können zum Teil sehr aufwendige Strukturmuster realisiert werden, was die Synthese im Rahmen gewünschter Anforderungen ermöglicht. Eine Derivatisierung auf diese Weise erzeugt Farbstoffe des Strukturmotivs **PC** (vgl. Abbildung 1.2), welche aufgrund der im vorangegangenen Kapitel 1.2 beschriebenen Eigenschaften besonders attraktiv für eine photonische Anwendung sind.

KAPITEL 2

MOTIVATION UND ZIELSTELLUNG

Die Struktur der photoaktiven Schichten in organischen Solarzellen und verwandten organischen Halbleiterelementen ist einer der wichtigsten Charakteristika dieser. In vielen Fällen wird hierbei eine Bulk-Heterojunction (BHJ) genutzt, bei der ein Donor- und ein Akzeptormaterial gemischt und anschließend die Mischphase getempert wird. Durch diese Verfahrensweise entstehen viele Grenzflächen zwischen den Donor- und Akzeptoranteilen in der Schicht, welche essentiell für die Ladungstrennung und den Ladungstransport der fertigen Zellen sind. Die BHJ stellt dabei die häufigste Methode zum Aufbau der Aktivschicht dar, da durch diese verhältnismäßig hohe Effizienzen zusammen mit einer guten Prozessierbarkeit erreicht werden können. Der optimale Aufbau entspricht dabei einer alternierenden Abfolge von Donor- und Akzeptorschichten mit einer Schichtdicke der doppelten Diffusionslänge [76], senkrecht zu den entsprechenden Elektroden. Eine alternierende Schichtstruktur kann z.B. durch die Langmuir-Blodgett Technik erreicht werden. In Abbildung 2.1 ist die Vorgehensweise dargestellt. Ein amphiphiles Donor- bzw. Akzeptormolekül wird auf dem LB-Trog zu einer hoch strukturierten Monoschicht komprimiert, um anschließend alternierend oder akkumulierend abgeschieden zu werden. Durch die Länge des Amphiphils kann zudem die Schichtdicke eingestellt werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von amphiphilen 4-Hydroxythiazolen, welche für die LB-Technik geeignet sein sollen. Hierfür sind verschiedene Kriterien entscheidend, die bei der Entwicklung der Zielstrukturen beachtet werden müssen. Da die LB-Technik mit einer wässrigen Subphase arbeitet, darf das Amphiphil nicht zu wasserlöslich sein, da es sich sonst nicht während der Kompression an der Wasser-Luft-Grenzfläche ausrichten kann. Gängige Lösungsmittel zum Aufbringen auf dem LB-Trog sind Chloro-

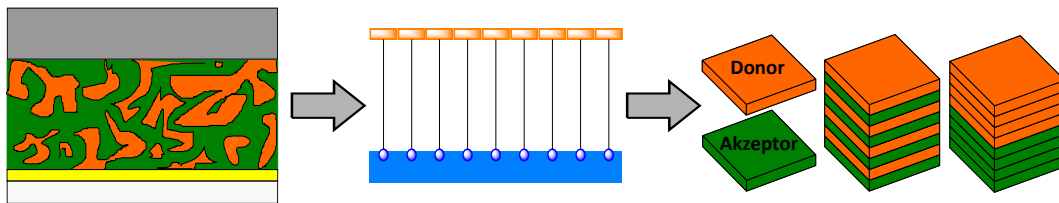


Abbildung 2.1: Grafik zum Aufbau der Aktivschicht, Links: typischer Aufbau einer Bulk-Heterojunktion Solarzelle; Mitte: Bildung einer hoch strukturierten LB-Monoschicht des Donormaterials, Rechts: schichtweiser Aufbau der Aktivschicht mit alternierender oder Zweischicht-Struktur.

form und Toluol, in welchen die höchste Löslichkeit der Farbstoffe vorhanden sein soll. Da bis zum Beginn dieser Arbeit die Nutzung von 4-Hydroxythiazolen als Amphiphile in der LB-Technik nicht in der Literatur beschrieben wurde, muss zunächst das amphiphile Verhalten dieser studiert werden. Da die Alkylether der 4-Hydroxythiazole grundlegend eine T-Form besitzen, müssen die polaren und unpolaren Bereiche der Farbstoffe entsprechend auf die Thiazole verteilt werden, um ein eher lipophiles Amphiphil zu erzeugen. Da das chromophore System meistens eher unpolar einzuordnen ist, muss eine polare Kopfgruppe als Ankergruppe vorhanden sein. Um den lipophilen Charakter genauer definieren zu können, soll eine alkyliche Kette zwischen Kopfgruppe und Chromophor eingebaut werden. Als polare Anker eignen sich verschiedene funktionelle Gruppen wie Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphorsäuren, als auch Glykoside. Die folgenden Faktoren, welche Einfluss auf die LB-Eigenschaften von Amphiphilen haben, sollen studiert werden:

- die Länge des Spacers,
- die Art/Beschaffenheit des Spacers,
- die Art der Kopfgruppe,
- Anordnung der polaren Ankergruppen,
- Einflüsse des Chromophors.

Für jeden zu untersuchenden Faktor soll ein Chromophortyp gewählt werden, welcher dann den Anforderungen entsprechend modifiziert wird. Nach erfolgreicher Synthese soll zudem eine Charakterisierung der Farbstoffe durch photophysikalische und elektrochemische Methoden vorgenommen werden. Abschließend soll an ausgewählten Beispielen die grundlegende Charakterisierung mittels LB-Technik demonstriert werden. In [Abbildung 2.2](#) sind die geplanten Modifikationen zusammenfassend dargestellt.

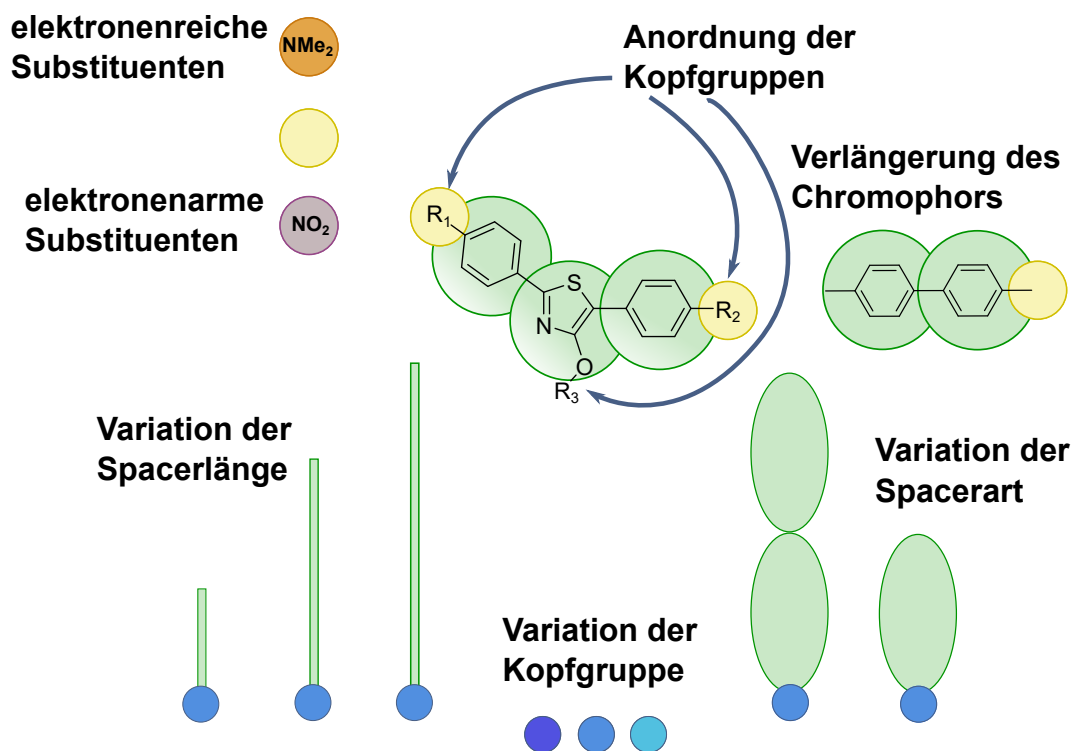


Abbildung 2.2: Grafik zu den geplanten Modifikationen der amphiphilen Farbstoffe.

Teil II

Ergebnisse und Diskussion

KAPITEL 3

VARIATION DER LÄNGE DER SPACEREINHEIT DER PYRIDYLTHIAZOLE

3.1 Zielmoleküle

2-(2-Pyridyl)-4-Alkoxy-Thiazole wurden erstmals 2008 von *Grummt et al.* auf ihre photo-physikalischen Eigenschaften untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Moleküle sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 95% aufzeigten[57]. Dies war einerseits auf das verwendete Strukturmotiv des 2-(2-Pyridyl)-Restes, andererseits auf den Methylsubstituenten in 5-Position zurückzuführen, welcher aufgrund der wenigen Freiheitsgrade nur geringfügig strahlungsfreie Relaxation des angeregten Zustandes ermöglicht. Für die Nutzung als Amphiphil in der LB-Technik sind die verwendeten Thiazole jedoch ungeeignet, da sie gut wasserlöslich und somit auf einer Wassersubphase nicht komprimierbar sind.

2010 wurden von *Menzel* und *Täuscher* weitere Pyridylthiazole synthetisiert, welche in der 5-Position mit einem Phenylring ausgestattet sind[60]. Dieser führt zu einer bathochromen Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximum und Emissionsmaximum um ca. 30 nm zu 376 nm, bzw. 448 nm und damit in den hellblauen Bereich des Lichts. Desweiteren konnte eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute auf 100% festgestellt werden, womit die 2-Pyridylthiazole eine viel versprechende Farbstoffklasse für optoelektronische Anwendungen, wie OLEDs, darstellen. Dieses Grundchromophor soll zunächst mit einer Carbonsäure als Kopfgruppe ausgestattet werden, welche über einen flexiblen Alkylspacer mit dem Chromophor verbunden ist. Die Länge des Spacers soll hierbei entsprechend variiert werden (siehe Abbildung 3.1). Zusätzlich bietet der Phenylring die Möglichkeit einer Derivatisierung, wodurch ebenfalls hier eine Alkylcarbonsäure installiert werden soll.

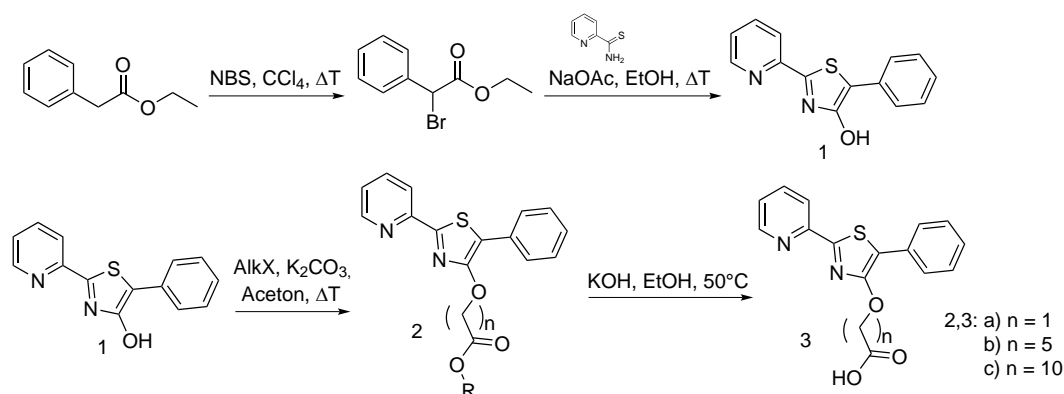


Abbildung 3.1: Syntheseschema der Pyridylthiazole 3 mit unterschiedlichen Spacerlängen.

3.2 Synthesen

Zur Synthese der Pyridylthiazole musste zunächst der Grundkörper des 2-Pyridyl-5-Phenylthiazols **1** dargestellt werden. Hierfür wurde, wie in Kapitel 1.4 erklärt, die *Hantzschsche* Thiazolsynthese gewählt, da sowohl das Thioamid, als auch die α -bromierte Phenylessigsäure leicht zugänglich sind. In der Literatur ist hierfür meist die Umsetzung mit zwei Äquivalenten Pyridin beschrieben, welches zeitgleich als Base und Lösungsmittel dient[49, 58, 60]. Dies führt zu einer Verfestigung der Reaktionslösung, welche im Anschluss mit Ethanol zum Sieden erhitzt wird. Die erzielten Ausbeuten liegen hierbei im Bereich von 50-60% mit einer kleinen Menge an veretherten Thiazols als Nebenprodukt.

In dieser Arbeit wurde eine leichte Modifikation der Synthese vorgenommen. Die Syntheseroute ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Als Lösungsmittel wurde ein geringes Volumen an Ethanol sowie Natriumacetat als Base verwendet. Unter diesen Bedingungen fällt eine höhere Menge an veretherten Nebenprodukt an, welches jedoch leicht durch Waschen mit kaltem Ethanol abzutrennen ist. Insgesamt kann so die Ausbeute auf bis zu 80% gesteigert werden.

Im nächsten Schritt sollte nun die Hydroxygruppe alkyliert und gleichzeitig die hydrophile Ankergruppe eingebaut werden. Hierfür bieten sich ω -Halogen-Alkansäureester an, da die Carbonsäurefunktion durch Verseifung leicht freigesetzt werden kann und die Alkylkette einen flexiblen Spacer darstellt. Die Reaktion wurde zunächst als *Williamson-Ethersynthese* in Aceton mit Kaliumcarbonat als Base durchgeführt. Dies führte für **2a** zu sehr guten Ausbeuten von bis zu 90%, während die länger-kettigen Derivate nur in geringen bis mäßigen Ausbeuten erhalten wurden. Hierfür beschrieb *Täuscher* eine Veretherung in DMSO mit einer konzentrierten wässrigen NaOH-Lösung bei Raumtemperatur[77]. Für das Undecansäureester-Derivat führte dies zu keiner Erhöhung der Ausbeute, da wahrscheinlich

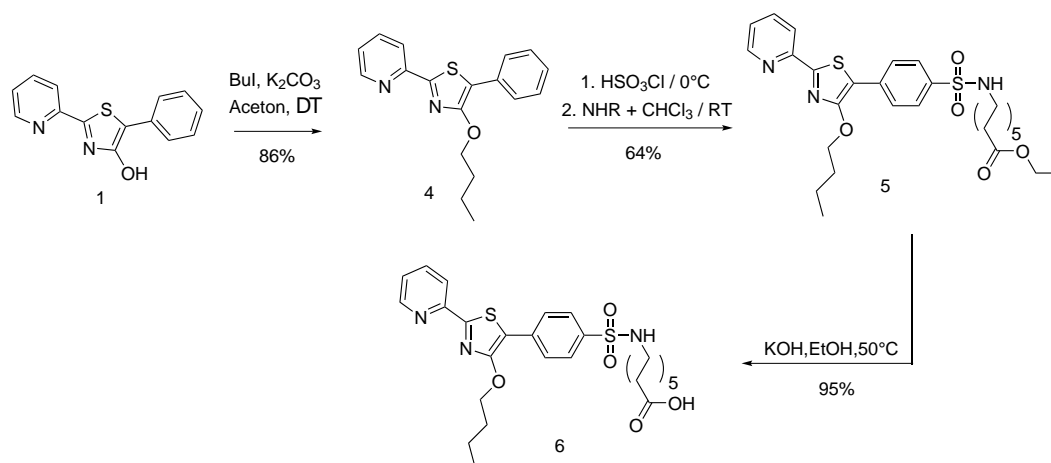


Abbildung 3.2: Syntheschema des amphiphilen Pyridylthiazols **6** mit Sulfonamidlinker.

das Alkylhalogenid zu unlöslich war. Zudem besteht die Möglichkeit, dass der terminale Alkylester hydrolysiert wird. Ein Wechsel der Methode zu DMSO/festem Kaliumcarbonat, sowie eine Variation des Temperaturregimes führte zu sehr guten Ausbeuten für alle Derivate.

Zuletzt mussten die ω -Undecansäureester der Derivate **2** verseift werden, um die Carbonsäuren freizusetzen und somit den amphiphilen Charakter des Moleküls einzustellen. Typischerweise wird hierfür eine wässrige ethanolische KOH-Lösung verwendet[78]. Dies führt für **3a** nach einigen Stunden Rühren bei Raumtemperatur zu einem quantitativen Umsatz. Die langkettigen Moleküle **3b** und **3c** konnten, wahrscheinlich aufgrund der geringen Löslichkeit, nicht in befriedigender Ausbeute dargestellt werden. Hierfür wurden einige Modifikationen durchgeführt, wobei letztlich ein Erwärmen auf 50°C in absoluten Ethanol unter Wasserausschluss zu den gewünschten Produkten **3b** und **3c** in guten bis sehr guten Ausbeuten bis 93% führte. Alle drei Verbindungen sind gelbe Feststoffe mit einer intensiven, türkisfarbenen Festkörperfluoreszenz.(vgl.[77])

Da nun drei Derivate des gleichen chromophoren Systems mit unterschiedlichen Spacerlängen zu weiteren Untersuchungen zur Verfügung stehen, sollte noch die Installation des Spacers am Phenylring statt der 4-Hydroxygruppe erprobt werden. Hierbei sollte die Variation am Fluorophor möglichst gering gehalten werden, um einen Effekt auf die morphologischen Eigenschaften untersuchen zu können. *Habenicht et al.* zeigten, dass in der 4-Position des Phenylrings am Thiazol eine Chlorsulfonierung mit nachfolgender Amidierung möglich ist.[79] Dies sollte genutzt werden, um einen Spacer mit terminaler Ankergruppe, analog der Verbindung **3** darzustellen.

In Abbildung 3.2 ist der Synthesepfad des amphiphilen Derivats **6** abgebildet. Ausge-

hend von Thiazolgrundkörper **1** soll analog zu **2** eine Alkylierung wie zuvor, nur mit Iodbutan, durchgeführt werden, um die Hydroxygruppe zu schützen und die Löslichkeit zu verbessern. Danach folgt eine 2-Stufen-Synthese zur Installation der Sulfonamid-Gruppe. Zunächst wurde eine Chlorsulfonierung in der 4-Position des Phenylrings in Chlorsulfonsäure vollzogen. Hierbei wurde nach dem Protokoll von *Habenicht* verfahren, da dort gezeigt werden konnte, dass andere mildere Methoden, z.B. in DCM nicht zu einem vollständigen Umsatz führen. Nach kurzer wässriger Aufarbeitung wurde das chlorsulfonierte Derivat direkt für die nächsten Synthese eingesetzt. Hierfür wurde das Zwischenprodukt in Dichlormethan gelöst und mit ω -Amino-Undecansäuremethylester und Triethylamin umgesetzt. Zur Verseifung zum Zielprodukt **6** wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor bei **3** gewählt. Verbindung **6** konnte so in exzellenter Ausbeute von 95% erhalten werden. Es handelt sich ebenfalls um einen gelben Feststoff mit türkisfarbener Fluoreszenz im Festkörper und hellblauer Fluoreszenz in Lösung. Weiterführende spektroskopische Untersuchungen zur Lumineszenz der Pyridylthiazole werden im folgenden Kapitel diskutiert.

Zusammenfassend war es möglich alle angestrebten Derivate erfolgreich herzustellen. Mit den Thiazolen **3a,b,c** konnte erstmals eine systematische Variation der Kettenlänge von Alkylsäure-Ethern der 4-Hydroxygruppe vorgenommen werden. Zudem wurde mit der Sulfonamidfunktion des Derivates **5** eine alternative Kupplungsmöglichkeit zwischen dem Thiazol und dem amphiphilen Rest erfolgreich durchgeführt, welche die Vielfalt an denkbaren Zielstrukturen erweitert.

3.3 Eigenschaften in Lösung

Zunächst wurden die UV-vis- und Fluoreszenzspektren von **3a**, **3b** und **3c** in Methanol aufgenommen (siehe Abbildung 3.3). In der Absorption sind keine signifikanten Unterschiede der jeweiligen Lage und Form des Spektrums zwischen **3a-c** zu erkennen. Dies entspricht auch den Erwartungen, da sich die Derivate **3** nur in der Länge ihrer Seitenketten unterscheiden und somit keine Veränderung des chromophoren Systems nach sich ziehen. Eine mögliche Änderung wäre im Falle von Aggregaten oder anderen supramolekularen Strukturen zu erwarten[80], welche hier jedoch entweder keinen Einfluss nehmen, oder aber nicht auftreten. Die Spektren besitzen ein Maximum bei 378 nm, welches bis ca. 425 nm abfällt. Diese breite Bande kann, gestützt durch quantenchemische Berechnungen von *Sachse*[81], als $\pi - \pi^*$ Übergang charakterisiert werden. Die molaren Extinktionskoeffizienten liegen zwischen $1,8 - 2,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und sinken systematisch mit der Verlängerung der Alkylkette. Die Werte liegen damit im zu erwartenden Bereich für veretherte 4-Hydroxythiazole [78]. Das Emissionsspektrum zeigt ein einzelnes nicht schwingungsaufgelöstes Maximum

bei 455 nm mit einer breit auslaufende Flanke bis ca. 600 nm. Auch hier ist die Form der Spektren gleich, sodass kein Einfluss des Spacers zu beobachten ist. Der Stokes-Shift beträgt $\nu_{St} = 4477 \text{ cm}^{-1}$.

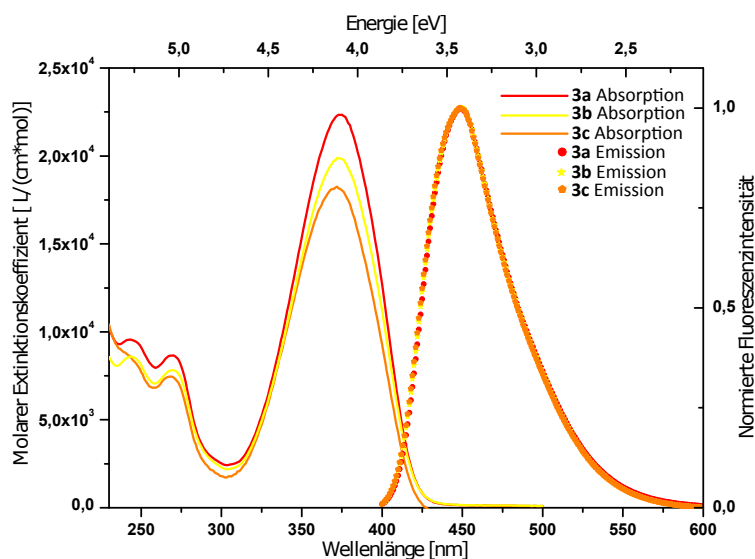


Abbildung 3.3: UV-vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Fluoreszenzspektren (Punkte) von **3a**, **3b** und **3c** in Methanol. Konzentration: 10^{-5} M .

Im Gegensatz zu den Verbindungen **3a-c** enthält **6** einen Sulfonamidanker direkt am Chromophor, welcher einen schwachen Effekt erwarten lässt. Daher wurden in Abbildung 3.4 die Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **4** (ohne amphiphile Gruppe) und **6** dargestellt. In der Absorption ist im Maximum bei 270 nm eine bathochrome Verschiebung um 10 nm ($= 1323 \text{ cm}^{-1}$) und in der Hauptbande bei 380 nm eine bathochrome Verschiebung um 7 nm ($= 477 \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten. Diese sind mit der antiauxochromen Wirkung der Sulfonamidgruppe zu erklären[79]. Im Fluoreszenzspektrum von **6** ist eine schwache Schulter in der roten Flanke zu erkennen, wobei der Rest des Spektrums mit dem von **4** identisch ist. Somit lässt sich zusammenfassen, dass die untersuchten 2-Pyridyl-4-Hydroxythiazole die Möglichkeit bieten die optoelektronischen Eigenschaften getrennt von den supramolekularen Eigenschaften einzustellen.

Der Einfluss des umgebenden Mediums auf die optoelektronischen Eigenschaften ist jedoch ein wichtiger Parameter für eine potentielle Anwendung in der organischen Elektronik. Daher wurden die Spektren in drei weiteren Lösungsmitteln: Acetonitril, Chloroform und Toluol gemessen und sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Da sich die Lage der UV-vis-Banden zwischen dem sehr polar protischen Methanol und dem unpolaren aprotischen Toluol nur um wenige Nanometer unterscheidet, sowie die Extinktionskoeffizienten und

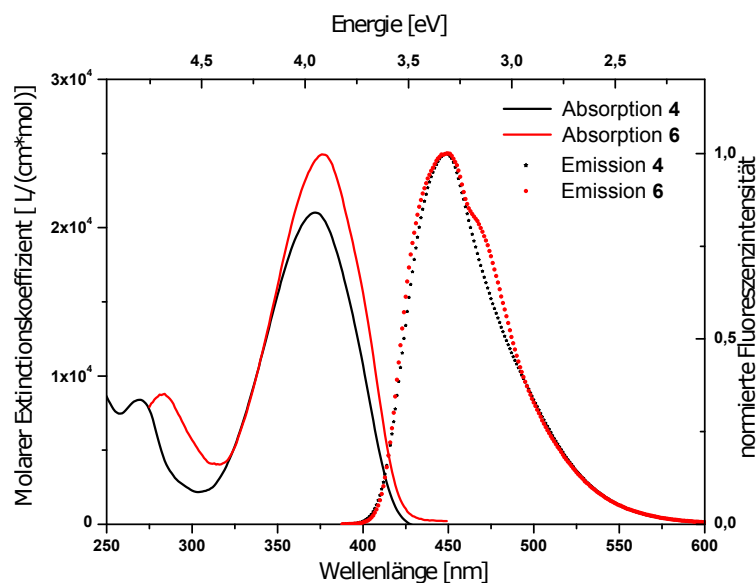


Abbildung 3.4: UV-vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Fluoreszenzspektren (Punkte) von **4** und **6** in Methanol. Konzentration: 10⁻⁵ M.

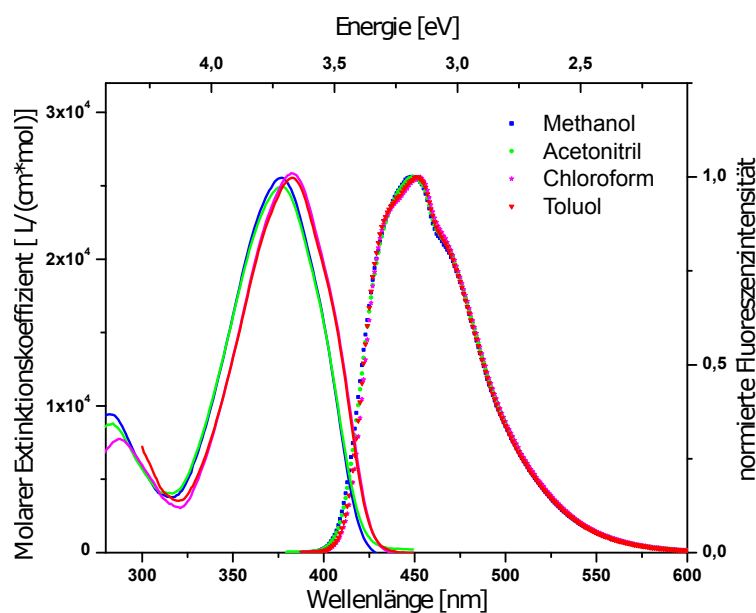


Abbildung 3.5: Solvatochromie von **6** in vier verschiedenen Lösungsmitteln. Konzentration: 10⁻⁵ M.

Fluoreszenzspektren nahezu gleich bleiben, kann ein signifikanter solvatochromer Effekt ausgeschlossen werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute lagen zwischen 70-77%.

Einen Unterschied hierbei stellt das Verhalten gegenüber Säuren dar, da der Pyridinstick-

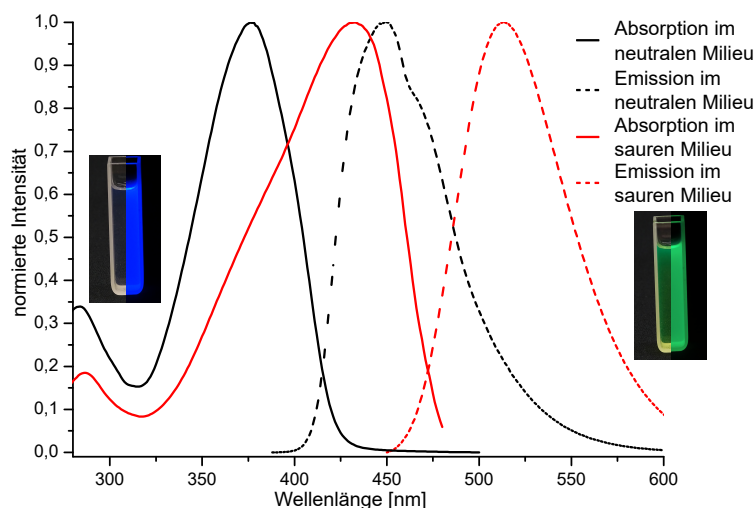


Abbildung 3.6: Vergleich der UV-vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Fluoreszenzspektren (Punkte) von **6** in neutraler (links) und protonierter (rechts) Form. Lösungsmittel: Methanol, Säure: Schwefelsäure, Konzentration: 10^{-5} M; die jeweils linke Hälfte der Küvettenbilder ist unter Tageslicht, die Rechte unter UV-Bestrahlung aufgenommen.

stoff protoniert werden kann[57], was zu einer starken bathochromen Verschiebung in den Absorptions- und Emissionsspektren führt. Dieser Shift beruht auf dem stärker elektronenziehenden Effekt des sich bildenden Pyridiniumkations im Gegensatz zur neutralen Pyridineinheit, wodurch mehr Elektronendichte vom π -Donor zum Akzeptor während der Photoanregung übertragen werden kann. Wie in Abbildung 3.6 dargestellt, wird somit aus der nahezu farblosen Lösung mit tiefblauer Fluoreszenz bei 450 nm, eine gelbe Lösung mit intensiver grüner Fluoreszenz bei 513 nm, ähnlich der von Fluoreszin[82]. Hierbei sinkt der Stokes-Shift leicht von $\nu_{St} = 4303 \text{ cm}^{-1}$ auf 3601 cm^{-1} .

Nach der photophysikalischen Charakterisierung sollte zudem die Cyclovoltammetrie genutzt werden, um einige elektrochemische Parameter der Farbstoffe zu bestimmen. Die Spektren wurden in wasserfreiem THF mit Ferrocen als internen Standard gemessen und kalibriert. In Abbildung 3.7 wurden zunächst das amphiphile Derivat **6** mit seiner nicht amphiphilen Vorstufe **4** verglichen. Zuerst wurden die Oxidations- und Reduktionsseite getrennt untersucht. Bei beiden Derivaten ist eine irreversible Oxidation zwischen $E_{ox} = 1,10\text{--}1,20 \text{ V}$ zu erkennen, welche auch von Gampe *et al.* für verschiedene 4-Hydroxy-1,3-Thiazole beschrieben wurde[73]. Für **6** wurden zwei Reduktionswellen bei $E_{red1} -2,25 \text{ V}$ und $E_{red2} = -2,46 \text{ V}$ und für **4** eine Reduktionswelle bei $E_{red} = -2,30 \text{ V}$ in den reinen Reduktionszyklen detektiert. Anschließend wurde ein vollständiger Redoxzyklus in den Grenzen $E = 0,13\text{--}-2,78 \text{ V}$ für beide Derivate gemessen. Sowohl bei **4** als auch **6** wurden kleine ir-

reversible Reduktionen im Bereich von $E = -1,1$ – $-1,7$ V gefunden. Diese entstehen jedoch nur nach vorheriger irreversiblen Oxidation des Thiazols. Somit könnte es sich hierbei um eine Reduktion der Abbauprodukte des zuvor zerstörten Chromophores handeln. Beginnend mit dem zweiten Redoxzyklus wächst eine zusätzliche Oxidationswelle $E_{ox2} = 0,2$ – $0,4$ V. Um den Ursprung dieses Signals zu erforschen, wurde der Redoxzyklus mit unterschiedlichen Reduktionsendspannung, $E = -1,78$ V, $-2,28$ V und $-2,78$ V, wiederholt. Während im ersten Durchlauf bis $E = -1,78$ V keine zusätzlichen Signale beobachtet wurden, produzierten die Reduktionen bis $E = -2,28$ V und $-2,78$ V beide E_{ox2} . Daraus kann geschlossen werden, dass E_{ox2} die Rückreaktion der ersten Reduktion E_{red1} ist. Da dieses Verhalten nur bei **6** beobachtet wurde, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um eine Reaktion an der Sulfonamid-Einheit handelt. Im Kapitel 6 werden weitere Pyridylthiazole ohne Sulfonamid, aber mit Alkylcarbonsäure untersucht, welche keine entsprechende Reduktion zeigen, womit diese Vermutung weiter untermauert wird.

Zusammenfassend zeigen die Veränderungen der Länge des Alkylspacers keinen Einfluss auf die Form oder Lage der Absorptions- und Emissionsspektren. Ebenso besitzen die untersuchten Pyridylthiazole nahezu keine Solvatochromie. Der Pyridylstickstoff kann allerdings leicht protoniert werden, was zu einem starken bathochromen Shift der UV-vis- und Fluoreszenzspektren führt. Die Länge des Spacers kann entsprechend frei für den gesuchten Löslichkeitsbereich der entsprechenden Anwendung gewählt werden. Im Falle der LB-Technik ist die Essigsäure **3a** zu gut wasserlöslich und daher vermutlich nicht nutzbar.

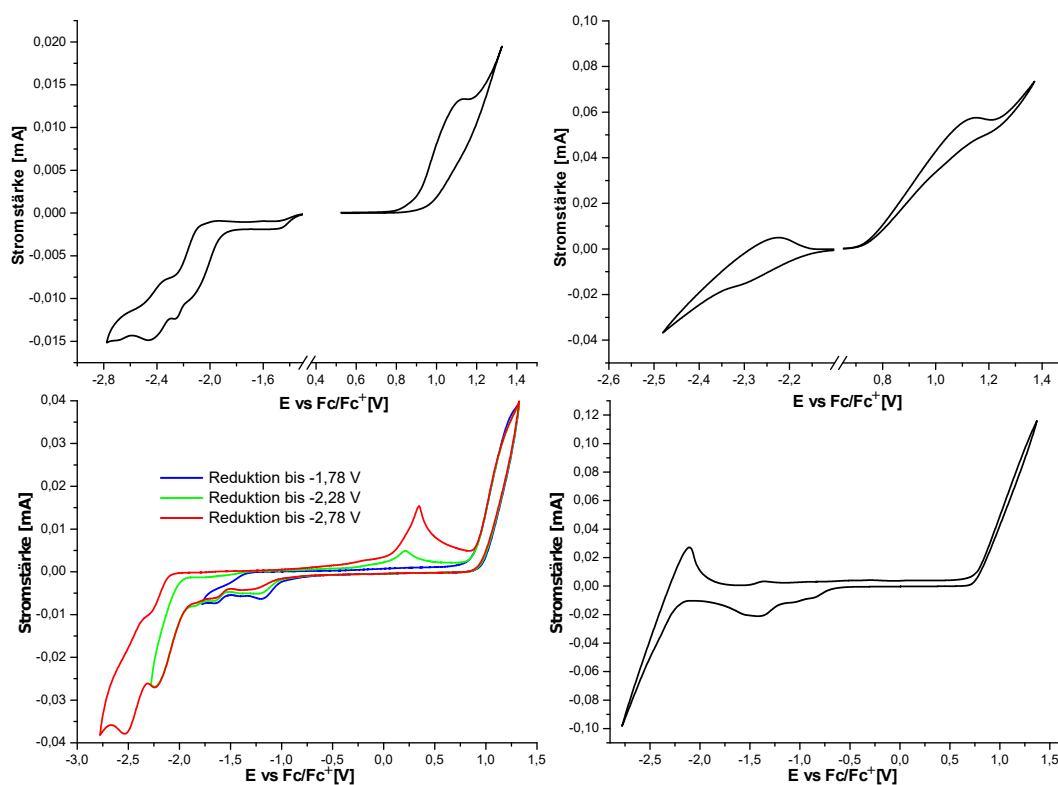


Abbildung 3.7: Cyclovoltammogramme von **4** und **6**, gemessen in einer 0,1mM TBAPF₆ Lösung in THF. Arbeitselektrode: glassy carbon, Gegenelektrode: Platin, Referenzelektrode: Ag/AgCl.

KAPITEL 4

VARIATION DER ART DES SPACERS UND DER KOPFGRUPPE DER PUSH-PULL-THIAZOLE

4.1 Zielstrukturen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel 3 verschiedene Thiazole mit einem gemeinsamen 2-Pyridylrest untersucht wurden, welche sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten besitzen, soll in diesem Kapitel ein Chromophor mit hohen Extinktionskoeffizienten, d.h. mit einer stark ausgeprägten Absorption, im Mittelpunkt stehen. In der Literatur sind bereits viele unterschiedliche Substitutionsmuster photophysikalisch untersucht worden.[58, 73, 83] Die von *Menzel* dargestellten Push-Pull-Farbstoffe besitzen hierbei mit $\epsilon = 39.000$ einen vergleichsweise sehr hohen molaren Extinktionskoeffizient für reine 4-Alkoxy-Thiazole.[84] Der Fokus dieser Fluorophore lag auf der Anwendung als Sensibilisator für Farbstoffsolarzellen (DSSC)[85], wodurch die molekulare Struktur dahingehend optimiert wurde. Die Triarylaminogruppe diente hierbei als Donoreinheit,[86, 87] da diese typischerweise genutzt wird, um durch Lichtanregung generierte Radikal-Kationen zu stabilisieren.[88] Als Akzeptoreinheit wurde ein durch *Knoevenagel*-Kondensation aufgebaute Acrylsäurerest gewählt, da dieser nicht nur einen stark elektronenziehenden Effekt aufzeigt, sondern gleichzeitig als Ankergruppe für die Titan(IV)oxidschicht in DSSCs dient.[89, 90] Diese relativ komplexe Donor-Akzeptor Struktur wurde von *Habenicht* weiterentwickelt und simplifiziert, indem sie die Triarylaminogruppe durch eine 4-Methoxyphenylfunktion und die Thienyl-acrylsäure durch eine 4-Nitrophenylfunktion substituierte[71]. Dieses Derivat erzielt ebenfalls einen hohen molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 25.000$. Die Installation von Donor-, bzw. Akzeptorgruppen am Thiazolgerüst scheint somit nicht nur zu einer

bathochromen Verschiebung, sondern auch einer höheren Extinktion zu führen.

Um die Absorption weiter zu verstärken wurde die Grundstruktur von *Habenicht* übernommen und mit einer *N,N*-Dimethylaminogruppe ausgestattet. Diese Grundstruktur eines Donor-Akzeptor-Farbstoffes mit Amino- und Nitrogruppe ist eine der ältesten, etablierten Strukturen, wenn es um besonders intensive Farbigkeit geht[91, 92]. Außerdem soll der Einfluss des Typs der Spacer untersucht werden. Zusätzlich zu den Alkylspacern aus dem vorherigen Kapitel soll hier auch ein benzyllischer Spacer untersucht werden. Dieser könnte mehrere Vorteile für eine Anwendung in der LB-Technik mitbringen, da er im Vergleich zu einer Alkylkette relativ starr ist. Somit besitzt er weniger mögliche Strukturen während der Komprimierung, was die LB-Isotherme vereinfachen und somit eine kontrollierbare Abscheidung ermöglichen sollte. Der einfachste denkbare Fall für ein solches Molekül wäre ein Hydroxythiazol, welches an der Hydroxygruppe mit einem Benzyllhalogenid verethert wurde. Als polare Kopfgruppe wäre hier eine in *p*-Position zur benzyllischen Methylengruppe angebrachte Carbonsäure oder Sulfonsäure denkbar. In Abbildung 4.1 sind die bisherigen Zielstrukturen der Push-Pull-Thiazole zusammengefasst. Die räumliche Ausdehnung der Hexansäure (12,1 Å) und der benzyllischen Carbonsäure (11,1 Å) sind nahezu identisch, sodass eine Änderung der Isotherme sehr gut auf die Art des Spacers zurückgeführt werden kann.

Anstatt eines einfachen Benzylringes ist auch eine Biphenylgruppe denkbar. Diese ist zwar um 3,3 Å kürzer als die entsprechende Undecansäure, allerdings wird aus Gründen der Vergleichbarkeit weiterhin ein Undecansäureether gewählt. Eine etwas längere Terphenylgruppe würde mit einer deutlich schlechteren Löslichkeit einhergehen, weshalb auf diese verzichtet werden soll. Zusätzlich zu den Derivaten mit einer Carbonsäure soll eine terminale Sulfonsäure an den Benzylethern angebracht werden, um die beiden Kopfgruppen Sulfonsäure und Carbonsäure zu vergleichen.

4.2 Synthesen

Um die 4-(*N,N*-Dimethylamino)phenyl- und 4-Nitrophenylsubstituenten einzuführen wurde, ebenso wie in Kapitel 3, die *Hantzschsche* Route gewählt, welche in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Das entsprechende *N,N*-Dimethylaminobenzonitril und die 4-Nitrophenylessigsäure sind hier die kommerziell erhältlichen Ausgangspunkte. Für das Benzothioamid wurde das Carbonitril mit einem *in situ*, aus Ethanol und Phosphorpentasulfid, hergestellten Dithiophosphorester zur Reaktion gebracht[78]. Der entstehende grüne Feststoff musste vor dem Umkristallisieren intensiv mit heißen Wasser gewaschen werden, da ansonsten die tiefgrüne Verunreinigung nicht entfernt werden konnte. Nach dem Umkristallisieren werden

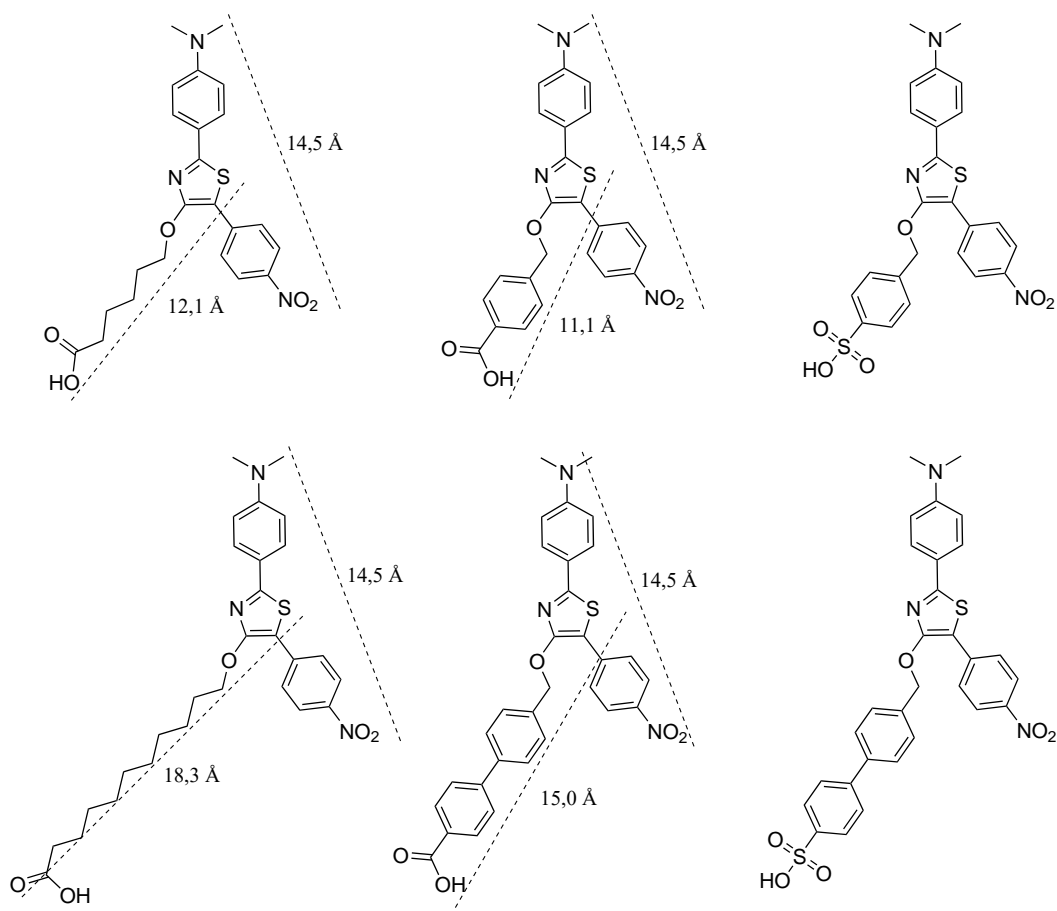


Abbildung 4.1: Zielstrukturen des Push-Pull-Thiazoltypes.

grobe gelbe Kristalle erhalten, die unter Luft und Licht sich wieder intensiv grün färben und daher unter Lichtausschluss gelagert wurden. Der nitrosubstituierte Phenylelessigsäureester konnte, wie in der Literatur beschrieben, durch sukzessive Veresterung und α -Bromierung gewonnen werden[93].

Die anschließende Cyclisierung zum Thiazol **9** wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei den Synthesen der Pyridylderivate durchgeführt. Die Reaktion verläuft dabei in guten Ausbeuten, wobei das Rohprodukt direkt aus der Lösung ausfällt und nur einmal umkristallisiert werden muss. Im Gegensatz zu den meisten 4-Hydroxythiazolen, die eine gelb bis orange Farbe besitzen, fällt **9** als nahezu schwarzer, schwerlöslicher Feststoff mit schwach rotem Schimmer an. Im nächsten Schritt folgte die Alkylierung, ebenso wie bei **2**, mit einem ω -Halogenalkylester. Das Anion von **9** löst sich mit tiefblauer Farbe sehr gut in Aceton und reagiert signifikant schneller als das Pyridylthiazol **1** zu den entsprechenden Alkylethern **10**. Aufgrund der befriedigenden bis ausgezeichneten Ausbeuten wurde hier-

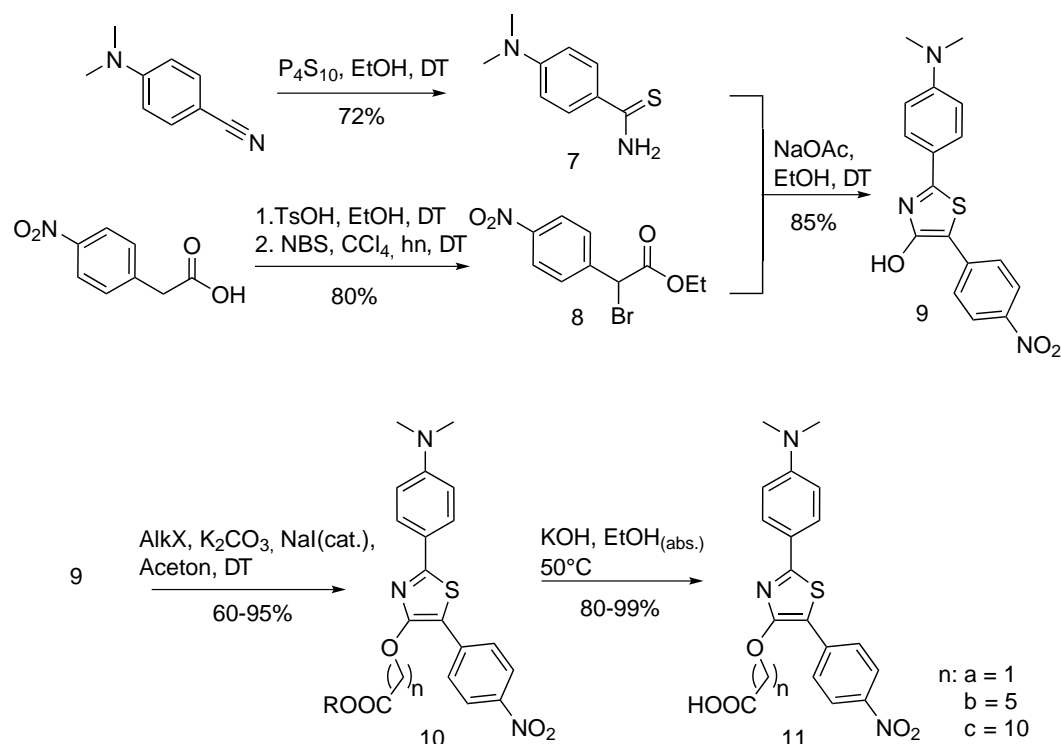


Abbildung 4.2: Syntheseroute der Push-Pull-Thiazole **11** mit unterschiedlich langen Alkylspacern.

bei auf eine Variation der Methode zu DMSO verzichtet. Die Ether **10a-c** fallen nach der chromatografischen Aufreinigung als analytisch reines, rotes Pulver an. Durch ein Umkristallisieren aus Ethanol können die Ether auch als rot-schwarze Kristalle erhalten werden (siehe Abbildung 4.3). Da durch die genutzte Analytik¹ kein Unterschied zwischen den amorphen und kristallinen Proben festgestellt werden konnte, wurde in den folgenden Ansätze das amorphe Produkt genutzt. Die Verseifung der Ester zu den freien Carbonsäuren **11** erfolgt wiederum in absolutiertem Ethanol mit Kaliumhydroxid bei 50°C. Nach einer wässrigen Aufarbeitung werden die Carbonsäuren **11**, vergleichbar mit den Estern, als rotes amorphes Pulver erhalten.

Durch ein zusätzliches Umkristallisieren aus Toluol konnten von **11b** rot-schwarze Kristalle mit grünem Glanz gewonnen werden, welche für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur der Moleküle, als auch ihre Anordnung im Festkörper sind in Kapitel 4.3 untersucht und beschrieben.

Im Gegensatz zum Pulver zeigen die Kristalle eine schwache rote Fluoreszenz. Aufgrund

¹ als Analytik wurden ¹H NMR, ¹³C NMR und MS genutzt

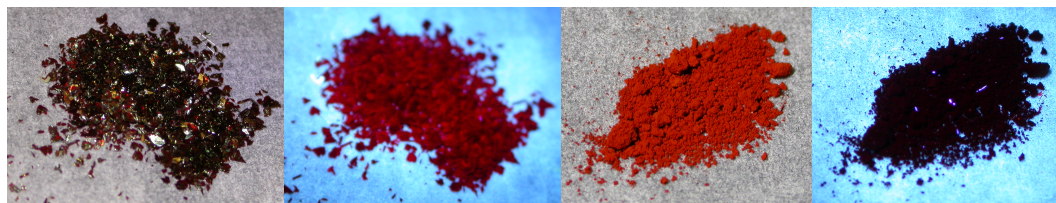


Abbildung 4.3: Fotografische Aufnahme von **11B**, kristallin und amorph, das jeweils linke Bild ist unter Tageslicht, das rechte unter UV-Strahlung aufgenommen.

des amphiphilen Charakters sind die Carbonsäuren **11** in allen gängigen polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich, wobei sich mit steigender Kettenlänge eine erhöhte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ergibt. **11a-c** lösen sich mit tiefroter Farbe in polaren, und zunehmend hellerer oranger Farbe in unpolaren Lösungsmitteln. Während in den polaren Lösungsmitteln optisch nur eine schwach Fluoreszenz wahrnehmbar ist, zeigen **11** beispielsweise in Toluol eine relativ intensive orange-rote Fluoreszenz, die selbst unter Tageslicht sehr gut erkennbar ist. Weitergehende Untersuchungen zu den Eigenschaften in Lösungen sind im Kapitel 4.4 zu finden.

Nachdem die Synthese des neuen Push-Pull-Chromophors mit unterschiedlichen Alkylspacern erfolgreich war, sollten nun verschiedene Derivate mit rigiden benzylicischen Spacern dargestellt werden. Die Synthesestrategie ist in Abbildung 4.4 verbildlicht. Hierfür wurde zunächst 4-Chlormethyl- und 4-(Brommethyl)-Benzoessäure, da benzylicische Halogenide reaktiver sind als alkylische, mit Kaliumcarbonat in Aceton genutzt. Nachdem kein Umsatz beobachtet werden konnte, wurden sowohl Base, als auch Lösungsmittel variiert, es konnte jedoch kein signifikanter Umsatz erzielt werden. Daher sollten die Carbonsäure, wie bereits erfolgreich bei den Alkylethern demonstriert, als Ester geschützt und im letzten Schritt wieder freigesetzt werden. Als kommerziell verfügbaren Ausgangsmaterial wurde das Benzoylchlorid **12** genutzt, da es bereits die benötigte Halogenmethylgruppe zur Veretherung, also auch eine aktivierte Carbonsäurefunktion beinhaltet.

Zunächst wurde ein Ethylester als Schutzgruppe gewählt, da diese typischerweise effektiv und mild gespalten werden können. **12** wurde daher in absolutem Ethanol zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung verlief problemlos und der entsprechende Benzoessäureethylester **13a** konnte in sehr guten Ausbeuten gewonnen werden. Im nächsten Schritt wurde **13a** mit dem 4-Hydroxythiazol **9** zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsbedingungen sind hierbei größtenteils die gleichen, wie im Falle der Alkylierung. Es wurde lediglich eine katalytische Menge Natriumiodid zugesetzt, um eine vorangestellte *in situ* Finkelstein-Reaktion durchzuführen und somit das entsprechende Benzyljodid zu erhalten. Dieses ist in Substitutionsreaktionen erheblich reaktiver als das entsprechende Chlorid. Schon nach wenigen Stunden

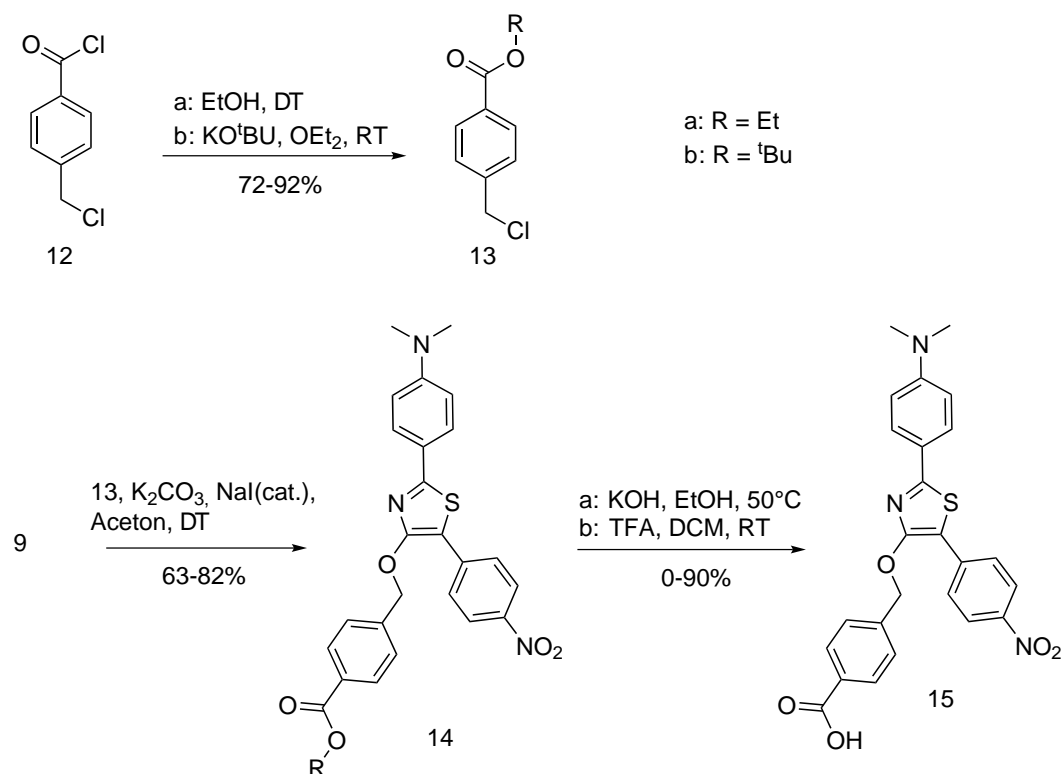


Abbildung 4.4: Synthese der Push-Pull-Thiazole **15** mit benzylischem Spacer und Carbonsäure als Kopfgruppe.

konnte ein vollständiger Umsatz mittels DC detektiert werden. Der Benzylester **14a** konnte nach kurzer wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

Für die anschließende Verseifung wurden die selben Reaktionsparameter wie zuvor gewählt. Nach kurzer Zeit verdunkelte sich die Reaktionslösung bis hin zu einer komplett schwarzen Färbung. Mithilfe einer DC konnte ein Produkt detektiert werden, welches ungefähr den zu erwartenden Farbton, die Fluoreszenz und das Laufverhalten aufzeigt. Beim Verdünnen der Lösung während der Aufarbeitung stellte sich heraus, dass es sich bei dem schwarzen Farbton um ein sehr intensives Blau handelt. Unter Säurezugabe entfärbte sich die Lösung hin zu dem Farbton des Eduktes, der auch auf der DC beobachtet wurde, während unter erneuter Basenzugabe wieder die Blaufärbung auftrat. Dies legte nahe, dass es sich um das Anion von **9** handeln könnte. Nach vollständiger Aufarbeitung und Charakterisierung konnte tatsächlich das freie 4-Hydroxythiazol als Hauptprodukt nachgewiesen werden. Somit muss die angedachte Verseifung des Esters mit Kaliumhydroxid zu einer Etherspaltung geführt haben. Dieses Verhalten ist dahingehend überraschend, da Benzylether im Allge-

Tabelle 4.1: Übersicht der Versuche zur Verseifung von **14a**

Lösungsmittel	Base	Temperatur	Beobachtungen
EtOH	KOH	50°C	zügige Blaufärbung der Lösung
EtOH	KOH	RT	Blaufärbung der Lösung
EtOH	K ₂ CO ₃	RT	kein Umsatz
EtOH	K ₂ CO ₃	50°C	langsame Blaufärbung der Lösung
TFE	KOH	RT	blau fluoreszente Nebenprodukte
TFE	K ₂ CO ₃	RT	blau fluoreszente Nebenprodukte
MeOH	KOH	RT	kein Umsatz/Umesterung

meinen als stabile Schutzgruppen im stark basischen, als auch sauren pH-Bereich eingesetzt werden. Eine Spaltung dieser wird typischerweise katalytisch mit einer Wasserstoffquelle, im stark Säuren oder aber oxidativ, z.B. mit NBS, durchgeführt. Es wurden weitere Versuche mit verschiedenen Basen, Lösungsmitteln und Temperaturen durchgeführt, die jedoch alle nicht zum gewünschten Produkt führten. Diese Versuche sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Eine denkbare Erklärung wäre eine initiale Deprotonierung in der Benzylposition durch die ethanolische KOH. Da die Reaktion nicht unter Schutzgas durchgeführt wurde, könnte eine anschließende oxidative Spaltung zum 4-Hydroxythiazol **9** stattfinden. Um dennoch das Derivat darzustellen, musste die Synthesestrategie geändert werden. Da eine basische Esterspaltung auszuschließen ist und eine Hydrierung, z.B. eines Allylestere, wahrscheinlich auch zur Spaltung des Ethers führen würde, wurde sich für eine säurelabile Schutzgruppe entschieden. Ein selektiver Vertreter hierbei stellt der *t*-Butylester dar. Dieser ist gewöhnlich bei Raumtemperatur in verdünnter TFA oder Schwefelsäure oft quantitativ spaltbar. Der Aufbau dieser ist jedoch oft aufwendiger, als bei den einfachen Alkylestern, da das sterisch anspruchsvolle *t*-Butanol zumeist nur sehr langsam bis gar nicht reagiert.

So konnte nach dem Eintragen von **12** in reinen *t*-Butanol und anschließenden Erhitzen kein Umsatz beobachtet werden. Auch durch einen Zusatz von DMAP konnte keine Verbesserung erzielt werden. Eine klassische *Steglich*-Veresterung, ausgehend von der Benzoesäure, unter Aktivierung mit DCC und DMAP, verlief ebenfalls erfolglos[94]. Von *Konya et al.* wurde eine Methode demonstriert, bei der Kalium-*tert*-butanolat mit einem Benzoylchlorid in Diethylether zur Reaktion gebracht wurde[95]. Entsprechend dieser Vorschrift konnte der *t*-Butylester **13b** als schwach gelbliches Pulver erhalten werden. In den NMR Spektren konnten geringe Mengen an Verunreinigungen entdeckt werden, die jedoch in einem zu vernachlässigbaren Verhältnis auftraten. Daher wurde das Produkt ohne weitere Reinigungsschritte für die folgenden Synthesen eingesetzt.

Es folgt die Umsetzung von **13b** mit dem Thiazol **9** zum Benzylether **14b**. Es wurden die

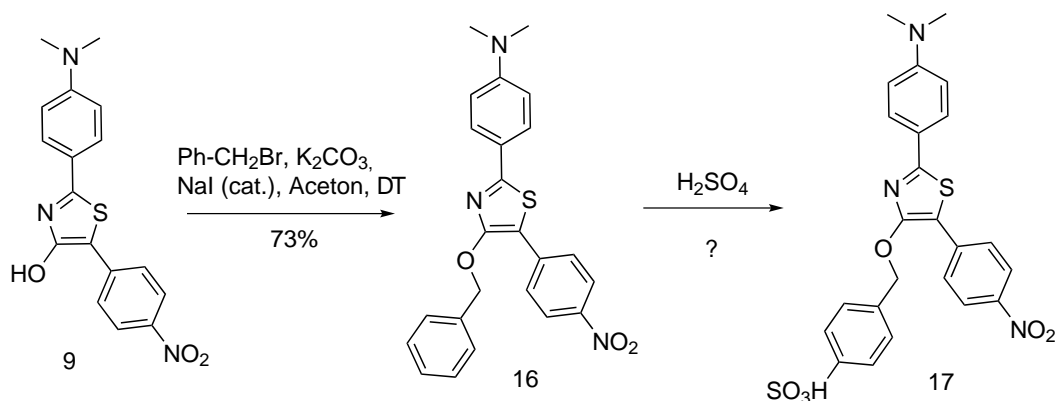


Abbildung 4.5: Syntheseroute des Push-Pull-Thiazols **17** mit einem benzylistischen Spacer und einer Sulfonsäure als Kopfgruppe.

gleichen Reaktionsparametern, wie zuvor bei der Synthese von **14a** gewählt. Die Reaktion verlief problemlos und nach einer wässrigen Aufarbeitung, sowie einstufiger Chromatographie konnte **14b** in guten Ausbeuten bis 63% erhalten werden. Entsprechend der neuen Schutzgruppe wird die Verseifung diesmal im sauren Milieu durchgeführt. Hierfür wird eine verdünnte TFA-Lösung in DCM hergestellt und der Ester langsam eingetragen. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab und lässt sich leicht durch einen Blasenprüfer kontrollieren. Nachdem ein vollständiger Umsatz erzielt wurde, folgt eine einfache wässrige Aufarbeitung. Die freie Säure **15** kann auf diesem Weg ohne weitere Schritte in exzellenten Ausbeuten erhalten werden.

Als weitere Zielverbindungen sollen in den Zielstrukturen die Carbonsäuren gegen Sulfonsäuren ausgetauscht werden. Eine modulare Synthesestrategie wie bei **15** ist hierbei nur bedingt möglich, da 4-Benzylsulfonsäuren generell synthetisch nur aufwändig zugänglich sind. Gleichzeitig kann nicht sichergestellt werden, ob die Sulfongruppe unter den harschen Bedingungen der Veretherung erhalten bleiben würde. Stattdessen soll, wie in Abbildung 4.5 dargestellt, die Sulfonsäure **17** durch eine 2-Stufensynthese hergestellt werden. Zunächst wird **9** mit einem unsubstituierten Benzylhalogenid, also dem blanken Spacer umgesetzt und anschließend in der 4-Position sulfoniert und somit die Kopfgruppe eingeführt. Bei der Sulfonierung muss jedoch beachtet werden, dass der *N,N*-Dimethylaminophenylring sehr elektronenreich ist und somit ebenso sulfoniert werden kann. Daher soll **16** zunächst protoniert werden, um die Amino-Donorfunktion in eine Ammonium-Akzeptorfunktion umzuwandeln und somit der Benzylether zum primären Angriffspunkt der Sulfonierung wird.

Für die erste Stufe, die Benzylierung, wurden die gleichen Bedingungen wie bei der Syn-

these von **10** bzw. **14** gewählt. Nach kurzer Reaktionszeit sowie anschließender Gelfiltration konnte der Benzylether in reiner Form isoliert werden. Dieser ist in unpolareren Lösungsmitteln wie Chloroform oder Toluol sehr gut löslich und kann aus einer Toluol-Ethanol Mischung leicht umkristallisiert werden. Die ersten Sulfonierungen und Chlorsulfonierungen an 4-Hydroxy-1,3-Thiazolen wurden von *Habenicht* durchgeführt[78]. In ihrer Dissertation sind verschiedene Versuche beschrieben, wobei jedoch nur Reaktionen mit harten Bedingungen, wie Rühren in reiner Schwefelsäure bei erhöhten Temperaturen, erfolgreich waren. Wie zuvor beschrieben muss jedoch vor der Sulfonierung eine Protonierung der *N,N*-Dimethylaminofunktion stattfinden. Hierfür wird **16** in Eisessig, unter Kühlung und so hochkonzentriert wie möglich, gelöst. Nach kurzer Zeit verfärbt sich die tiefrote Lösung und nimmt einen helleren gelb-orangen Farbton an, was auf eine erfolgreiche Protonierung hinweist. Danach wurde Schwefelsäure zugegeben und erhitzt. Nach 2 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Es konnte ein schwarzer Feststoff isoliert werden. Dieser ist jedoch nahezu unlöslich in Chloroform, und lässt sich nur schwer in Wasser, Methanol oder Methanolgemischen lösen. Im Massenspektrum ist klar der Molpeak von **17** zu erkennen. Aufgrund der geringen Löslichkeit ist die Auflösung des ¹H-NMR Spektrums entsprechend niedrig und es können keine eindeutigen Aussagen zur Reinheit und Ausbeute getroffen werden. Zudem kommt es aufgrund der vielen Aromatensignale zu Überlagerungen, wodurch eine klare Zuordnung nicht möglich ist. Die allgemeinen Eigenschaften und das MS sprechen jedoch für eine geglückte Reaktion.

Abschließend soll die Synthese der Biphenyl-funktionalisierten Thiazole durchgeführt werden. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Zunächst soll ein Dibenzol dargestellt werden, welches jeweils terminal mit einem Carbonsäure-*tert*-butylester als polaren Precursor, bzw. einer Brommethylgruppe zur Veretherung, ausgestattet ist. Ausgehend von 4-Brombenzoesäure soll durch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung der Biphenylgrundkörper aufgebaut werden. An der zusätzlich eingeführten Methylgruppe folgt anschließend eine *Wohl-Ziegler*-Reaktion, um den Bromsubstituenten einzuführen. Danach soll in einem letzten Schritt die Carbonsäure in den entsprechenden *tert*-Butylester, mit den zuvor erprobten Methoden, umgesetzt werden. Dieser kann dann wie zuvor an das Thiazol **9** angebracht und der Ester verseift werden. Desweiteren ist eine Sulfonsäure als Kopfgruppe angedacht. Ähnlich wie bei der Synthese von **17** wird hierfür zunächst das Thiazol **9** benzyliert, diesmal allerdings mit einem *p*-ständigen Bromsubstituenten. Hiermit soll durch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung die Biphenylstruktur aufgebaut werden, welche dann nur noch zum fertigen Thiazol **23** sulfoniert werden muss.

Für den ersten Schritt wurde eine *Suzuki*-Reaktion nach der Vorschrift von *Liu* genutzt.[96] Hierbei konnten unter *Green-Chemistry*-Bedingungen, beim Aufbau von Biphenylen, aus-

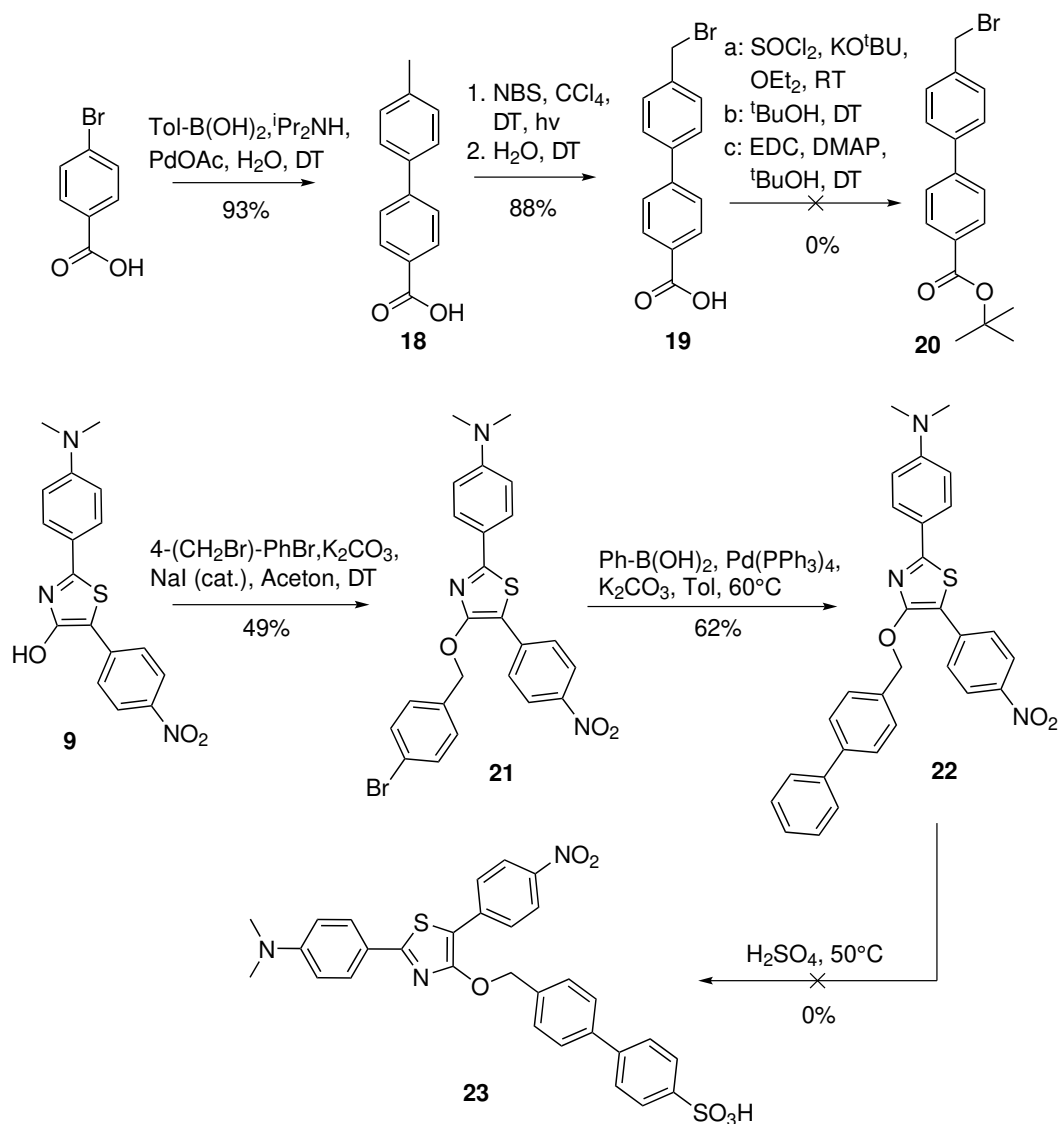


Abbildung 4.6: Syntheseroute zum Push-Pull-Thiazol **20** und **23** mit biphenylischem Spacer.

gezeichnete Ausbeuten erzielt werden. Im Gegensatz zu vielen Kreuzkupplungen wird diese Reaktion in Wasser und unter normaler Luftatmosphäre durchgeführt, was die Durchführbarkeit und Reproduzierbarkeit erheblich erleichtert. Die Reaktion verlief problemlos und die gewünschte Biphenylverbindungen **18** konnte als weißes Pulver in ausgezeichneten Ausbeuten, ohne aufwendige Aufarbeitung, erhalten werden. Die nachfolgende Bromierung wurde unter Standardbedingungen angesetzt.^[97] Nach der vollständigen Reaktion wurde das Reaktionsgemisch nochmal mit Wasser erhitzt, um entstandenes Säurebromid in die freie Säure **19** umzuwandeln. Auch hierbei konnten sehr gute Ausbeuten erhalten werden.

Schließlich folgt der Umsatz zum *tert*-Butylester. Hierfür wurde zuerst die erfolgreich erprobte Reaktion eines Säurechlorides mit Kalium-*tert*-Butanolat durchgeführt. Dabei trat jedoch nicht die gewünschte Reaktion ein, da sich das Reaktionsgemisch verfestigte. Es bildete sich ein gelartiges, festes Gemisch, dass sich nicht mehr aus dem Reaktionsgefäß lösen lies, was auf eine unerwünschte Polymerisation hindeutet. Danach wurden alle anderen bisher durchgeführten Versuche zum Aufbau *tert*-Butylesters wiederholt, wobei jedoch das gewünschte Biphenyl **20** nicht dargestellt werden konnte. Bei allen weiteren Versuchen trat entweder die zuvor beobachtete Polymerisation, oder aber kein Umsatz ein. Da **20** zur Benzylierung nicht darstellbar war, wurde der direkte Umsatz von **19** mit **9** versucht. Wie zuvor konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Um dennoch ein amphiphiles Derivat mit einem biphenylischem Spacer untersuchen zu können, soll nun die zweite Synthesestrategie aus Abbildung 4.6 genutzt werden. Im ersten Schritt wurde eine Benzylierung mit 4-Brom-Benzylbromid unter den bisherigen Bedingungen durchgeführt. Das Rohprodukt fällt dabei direkt aus der Lösung aus und kann durch Filtration gewonnen werden. Im Gegensatz zu den bisherigen Benzylethern ist **21** jedoch nur sehr schwer löslich, wodurch mehrfaches Waschen und Umkristallisieren nötig war, um es sauber zu gewinnen. Durch die aufwendigere Aufarbeitung konnten nur befriedigende Ausbeuten erzielt werden. Das Produkt wird hierbei als rotes Pulver erhalten. Als nächstes wurde die *Suzuki*-Kreuzkupplung mit Phenylboronsäure durchgeführt. Diese verlief überraschenderweise auch nur in befriedigenden Ausbeuten von maximal 62%. Es konnte jedoch immer Ausgangsstoff gefunden werden, der nicht reagiert hat. Somit scheint die geringe Löslichkeit auch hier die Reaktion zu erschweren. Das Biphenyl **22** hingegen ist wiederum gut löslich, vor allem in organischen mäßig polaren Lösungsmitteln wie Chloroform und THF. Gleich der Synthese von **17** soll eine Sulfonierung der 4-Position der Biphenyleinheit vollzogen werden. Zunächst wurden die selben Bedingungen gewählt, allerdings konnte kein Umsatz mittels DC beobachtet werden. Daraufhin wurde das Gemisch auf 50°C erhitzt und dort für einige Stunden gerührt. Auch hier konnte kein Umsatz festgestellt werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 80°C führte nicht zum gewünschten Produkt, jedoch konnte die Bildung mehrerer Nebenprodukte beobachtet werden. Dies ist wahrscheinlich auf die oxidierende Wirkung von Schwefelsäure zurückzuführen, wodurch es zur langsamen Zersetzung des Farbstoffes kommt. Es wurden weitere Temperaturen und Reaktionszeiten getestet, jedoch konnte **23** nicht gewonnen werden. Mit den Produkten **11a-c**, **15**, und **17** konnten jedoch Vertreter aller gewünschten Spacer und Kopfgruppen synthetisiert werden und sollen im Folgenden näher auf ihre Eigenschaften untersucht werden.

4.3 Struktur des Push-Pull-Thiazols **11b**

Durch ein gezielt langsames Verdampfen einer konzentrierten Lösung von **11b** in Toluol konnten tiefrote, fast schwarze Einkristalle gewonnen werden, welche den Anforderungen einer Röntgenkristallstrukturanalyse genügen. In Abbildung 4.7 ist die Kristallstruktur abgebildet. Es ist gut zu erkennen, dass alle drei Ringe des Chromophores planar vorliegen, wodurch der Donor-Akzeptor Charakter der Nitro-, bzw. *N,N*-Dimethylaminofunktion zum Tragen kommt und die tiefrote Farbigkeit erzeugt. Der Torsionswinkel betragen hierbei $2,3^\circ$ in der 2-Position des Thiazols (C(15)-C(10)-C(1)-N(1)), bzw. $4,7^\circ$ in der 5-Position (S(1)-C(3)-C(4)-C(9)), was sehr klein, jedoch bekannt für 4-Hydroxythiazole ist.[98, 99]

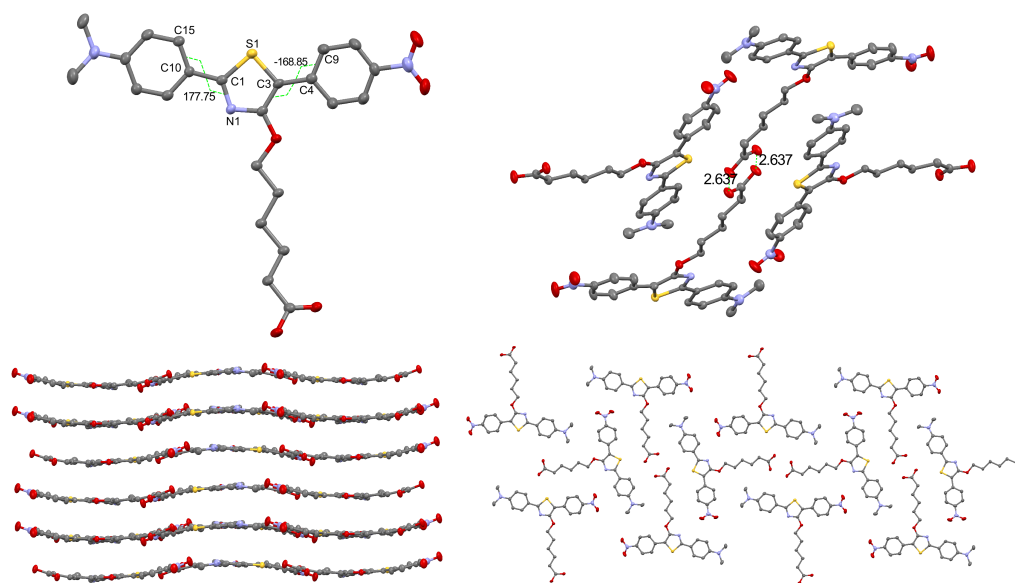


Abbildung 4.7: Röntgenkristallstrukturanalyse von **11b** in einem Einkristall. Oben links: Abbildung der Struktur mit ausgewählten Atomlabeln und Bindungswinkeln, Oben Rechts: Darstellung der Elementarzelle und Dimerisierung der Carbonsäuregruppen, Unten: Darstellung einer Schicht im Kristall mit parallelen und senkrechten Blickwinkel für Schicht.

Auch die Bindungslängen (C(10)-C(1)) und (C(3)-C(4)) sind für sp^2 - sp^2 C-C Einfachbindungen leicht verkürzt. Dies spricht dafür, dass ein partiell chinoider Charakter der Struktur vorliegt, wodurch eine Rotation zwischen den Aromaten erschwert ist, was die kleinen Diederwinkel erklärt. In Abbildung 4.8 sind die mesomeren Grenzformeln zwischen der aromatischen und chinoiden Struktur abgebildet. Die einzelnen Moleküle können daher als koplanar angesehen werden. Beim Betrachten der übergeordneten Strukturen fällt auf, dass Moleküle in gleichmäßigen Schichten angeordnet sind, wobei die Alkylkette im Verhältnis

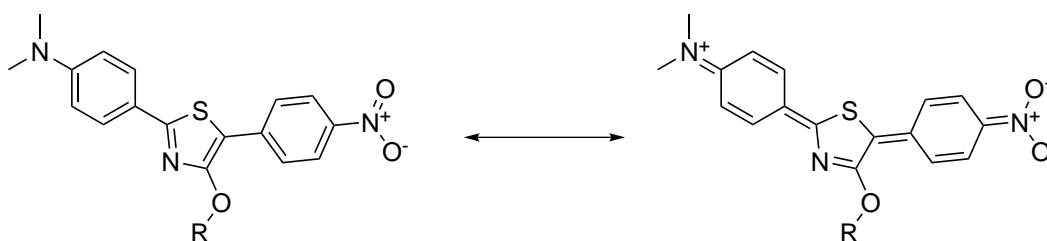


Abbildung 4.8: Mesomerieformeln der aromatischen (links) und chinoiden (rechts) Struktur von **11b**

zum Chromophor leicht verdrillt vorliegt. Der Abstand zwischen den Schichten liegt bei 3,2-3,3 Å, was ein starkes Indiz für π -Stapeleffekte im Kristall ist. Allerdings konnten weder direkte noch versetzt-stufenartige Überlappungen, welche eine Voraussetzung für π - π -Wechselwirkungen sind, gefunden werden. Daraufhin wurde die Anordnung innerhalb einer Schicht näher betrachtet. Die Alkylkette steht ausgestreckt, senkrecht vom Chromophor ab. Die Carbonsäurefunktionen der Alkylspacer sind über Wasserstoff-Wechselwirkungen dimerisiert. Da die Länge der Alkylkette ungefähr mit der des aromatischen Systems übereinstimmt, passt die Längsseite eines Chromophores sehr gut in entstehende Lücke neben den Alkylketten. Es entsteht ein pflastersteinartiges Muster, aufgebaut aus T-förmigen Einzelgliedern. Die nächste Schicht ist dann wiederum so angeordnet, dass das π -System über den dimerisierten Alkylketten liegt, wodurch es zu CH- π -Wechselwirkungen kommen könnte.[100] Eine ähnliche Anordnung wurde 2016 von *Ghodbane* gefunden und als „Hot-Dog“ Struktur beschrieben.[101] Obwohl also keine klassischen π - π -Wechselwirkungen gefunden wurden, ist die fast planare Anordnung und der sehr geringen Abstand zwischen den Schichten, vielversprechend für eine potentielle Anwendung in der organischen Halbleitertechnik. Hier sind geringe molekulare Abstände entscheidend für den Ladungstransport, welcher über verschiedene Prozesse, wie z.B. „Hopping“[102–104] oder Tunneln[105, 106] stattfinden kann. Alle restlichen Daten der Kristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang III.

4.4 Eigenschaften in Lösung

Um den Einfluss der Art des Spacers auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen wurden zunächst UV-vis-Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren von dem ω -Hexansäure-Thiazol **11b** und dem benzyllischen Thiazol **15** in fünf verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. Es wurde eine Reihe von sehr polaren bis unpolaren Lösungsmitteln gewählt, um solvatochrome Effekte zu untersuchen. Diese sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

Das Absorptionsspektrum von **11b** zeigt ein Hauptsignal bei ca. 450 nm mit einem Extinktionskoeffizient von ca. $36.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und die für 4-Hydroxythiazol typische Schulter bei ca. 350 nm. In den UV-vis-Spektren sind zwischen den Lösungsmitteln kaum Unterschiede zu erkennen, weder in den Wellenlängen der Maxima, noch in den Extinktionskoeffizienten. Während der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von Cyclohexan wurde beobachtet, dass sich nach einiger Zeit am Boden eine Feststoffschicht bildete, welche wahrscheinlich auf ungelösten Farbstoff zurückzuführen ist, da **11b** nur sehr schwer löslich in stark unpolaren Lösungsmitteln ist. Daher kann der bestimmte Extinktionskoeffizient geringer ausfallen und nicht mit den anderen verglichen werden. In den Fluoreszenzspektren hingegen ist ein klarer Einfluss des Lösungsmittels zu beobachten. Wie bereits von *Habenicht* für ein ähnliches Push-Pull-Thiazol beschrieben[71], verschiebt sich das Emissionsmaximum bathochrom mit steigender Polarität der Umgebung, wobei in DMSO keine Fluoreszenz detektiert werden konnte. Zudem ist bei Cyclohexan eine hypsochrome Schulter der Emissionsbande bei ca. 475 nm zu beobachten. Dabei wird der Stokes-Shift mit $\nu_{St} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ für Cyclohexan auf 6100 cm^{-1} für Ethylacetat nahezu verdoppelt, was bedeutet, dass speziell im angeregten Zustand starke Interaktionen mit der Umgebung stattfinden.

Im Gegensatz dazu zeigt das UV-vis-Spektrum von **15** zwei Signale, eine Hauptabsorption bei ca. 400 nm und eine Schulter bei 450 nm. Die Extinktionskoeffizienten sind fast um eine Zehnerpotenz geringer und liegen bei ca. $3500 - 4500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Auch hier zeigte sich das gleiche Problem mit der Löslichkeit in Cyclohexan, wodurch der molare Extinktionskoeffizient nicht mit den restlichen verglichen werden kann. Abgesehen von der zusätzlichen Bande bei ca. 400 nm verhalten sich die Absorptionsspektren ebenso konsistent gegenüber der Lösungsmittelvariation wie beim Alkylether. Die Fluoreszenzspektren zeigen die gleichen bathochromen Verschiebungen wie bei **11b**, ausschließlich bei Cyclohexan die hypsochrome Schulter deutlich stärker ausgeprägt, wodurch sich eine Doppelpeak-Struktur ausbildet. Diese großen Unterschiede sind nicht erwartungsgemäß, da der konjugierte Spacer durch die benzyllischen Etherfunktion normalerweise nicht in das chromophore System eingekoppelt sein sollte. Es ist daher wahrscheinlich, dass, gegensätzlich zum Alkylether, im Grundzustand eine veränderte Situation, bzw. molekulare Umgebung vorliegt, woraus die Variation des Extinktionskoeffizienten und die zusätzlichen Bande resultieren. Eine zusätzliche hypsochrome Bande in einem Push-Pull-Chromophor kann durch eine Schwächung des Donor-Akzeptor-Systems, wie eine Protonierung des Donors und einer Deprotonierung am Akzeptor hervorgerufen werden. Im Falle von **15** kann die Nitrofunktion nicht deprotoniert, allerdings kann die *N,N*-Dimethylaminofunktion protoniert werden. Um den Einfluss einer Protonierung zu ermitteln wurden die UV-Vis und Fluoreszenzspektren von **11b** im neutralen und protonierten Zustand gemessen. Diese sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

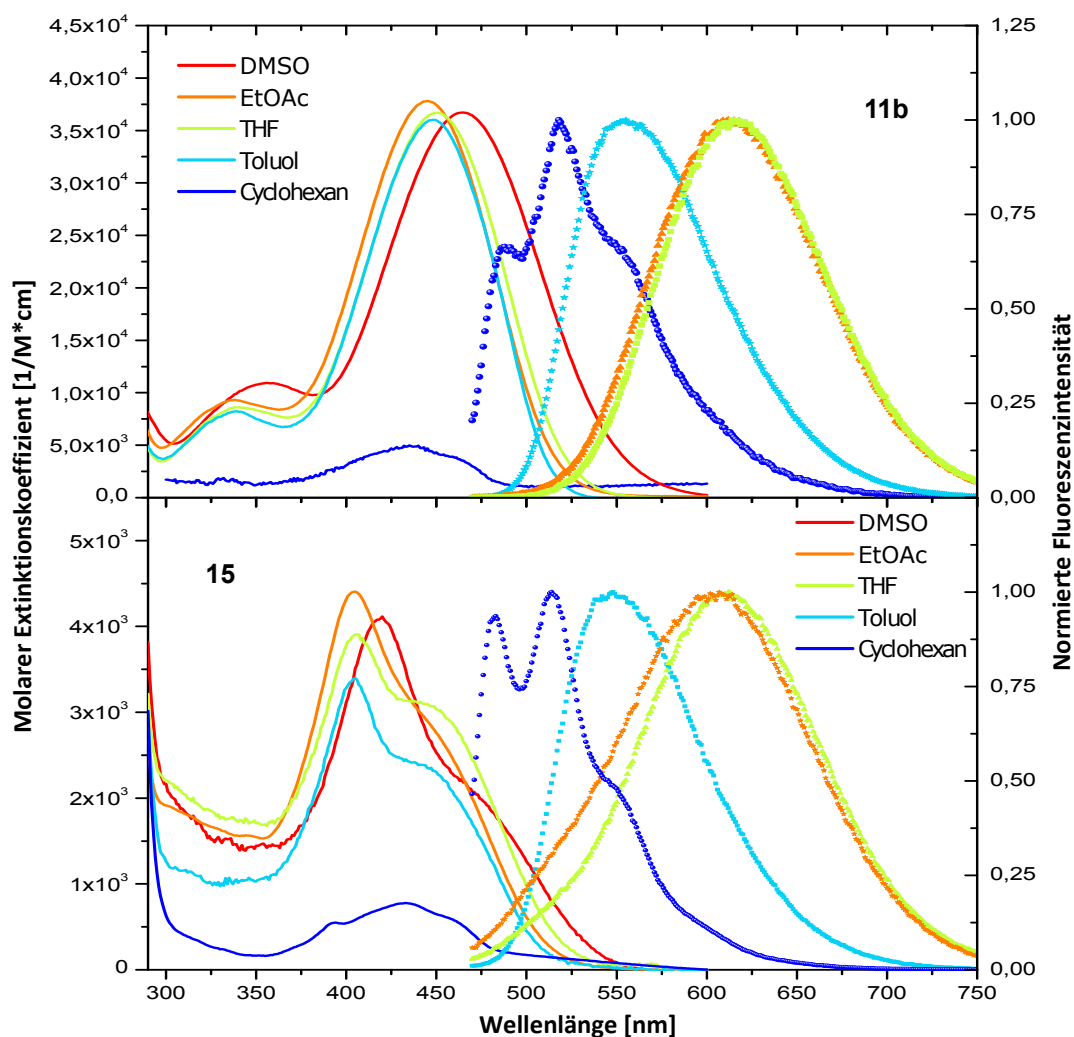


Abbildung 4.9: UV-vis- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektren (gepunktet) von **11b** (oben) und **15** (unten) in fünf unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Durch die Protonierung wird die Hauptbande der Absorption von 450 nm auf 400 nm hypsochrom verschoben. Zusätzlich ist die sonst typischen Schulter bei 350 nm nicht mehr vorhanden und der Extinktionskoeffizient sinkt leicht auf ca. $35.200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Alle diese Beobachtungen stimmen verhältnismäßig gut mit den spektroskopischen Verhalten von **15** überein. Es ist daher naheliegend, dass diese Eigenschaften auf einem Gleichgewicht zwischen einem neutralen und einem protonierten Zustand beruhen. Denkbar ist hierbei eine Konformation des Benzylethers, wobei die terminale Carbonsäure mit der Aminofunktion interagiert. Hierbei würde das freie Elektronenpaar des Donors durch die Carbonsäure gebunden und könnte nur noch schwach bis nicht mehr mesomer und induktiv auf das Chro-

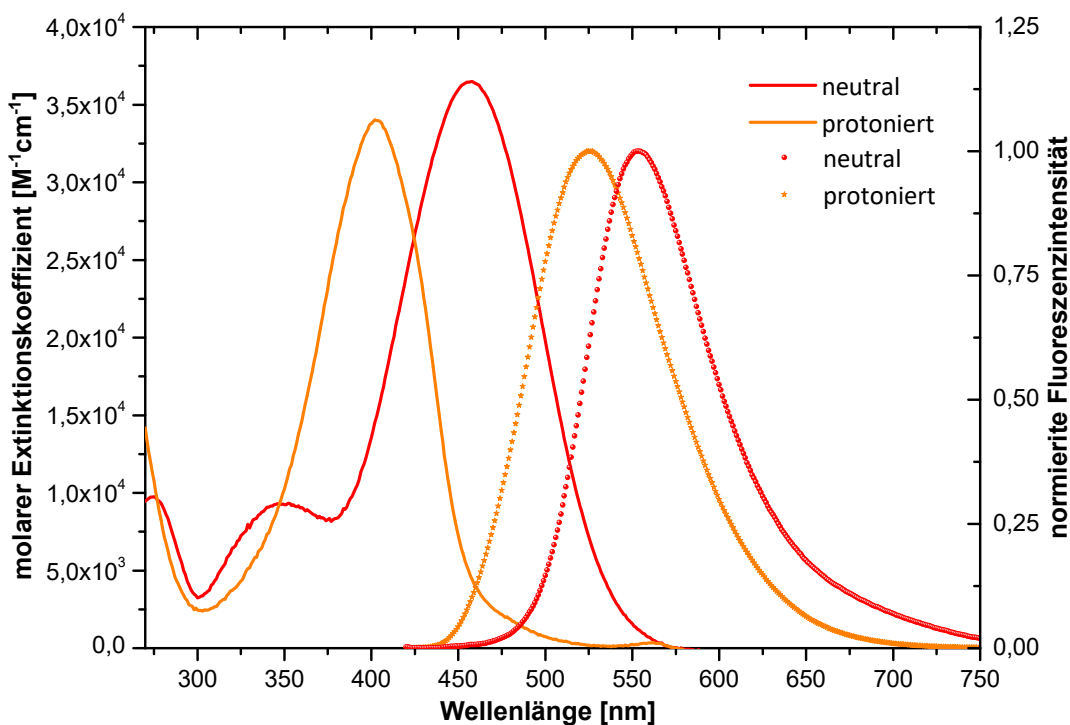


Abbildung 4.10: UV-vis- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektren (gepunktet) von **11b** in der neutralen Form (rot) und dem protonierten Zustand (orange) in Methanol.

mophor wirken. Dieses Carboxyl-Amino-Spezies würde zusätzlich durch π - π Wechselwirkungen zwischen dem benzyllischen Spacer und dem Donoraromaten stabilisiert. Quantenchemische Rechnungen von Hupfer *et al.* legen die Existenz eines solchen Konformeren nahe[ref MAX diss].

Zusätzlich zu den photophysikalischen Untersuchungen wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt und die Potenziale gegen Ferrocen kalibriert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Das Alkylderivat **11b** zeigt eine reversible Oxidation bei 0,44 V und eine reversible Reduktion bei -1,72 V. Beim benzyllischen Thiazol **15** hingegen ist nur eine reversible Oxidation bei 0,45 V zu beobachten. Die entsprechende Reduktion bei -1,62 V ist hingegen irreversibel. Die beiden reversiblen Oxidationen liegen im Bereich von aromatischen Aminofunktionen, wie sie bereits von Menzel *et al.* für verschiedene 4-Hydroxythiazole berichtet wurde[84]. Reversible Reduktionen von 4-Hydroxythiazolen hingegen sind bisher meist nur mit heterocyclischen Akzeptoren wie Pyridin/Pyrazin[75, 84], Thiadiazolen[73, 75] oder Tetraazaanthracenen[74] bekannt. Die Reduktionen von Cyanoacrylsäureeinheiten verschiedener Push-Pull-Thiazole liegen zwar in einem vergleichbaren

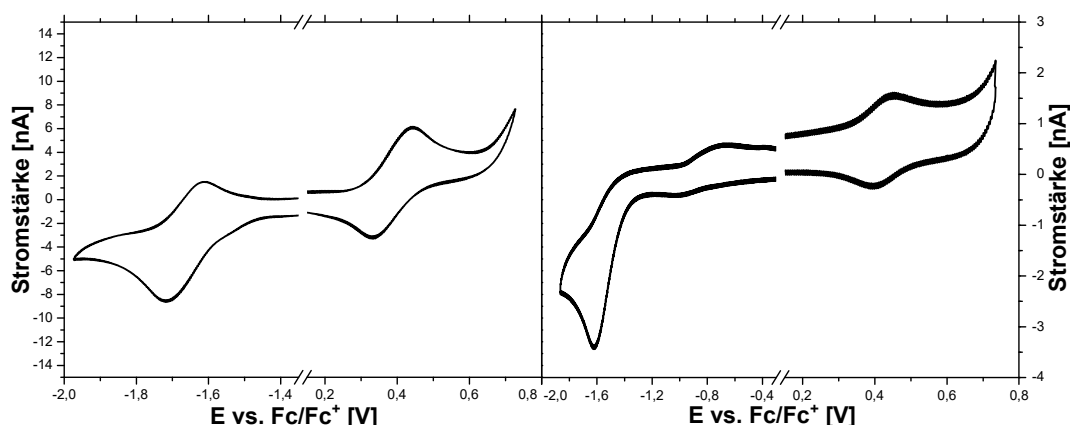


Abbildung 4.11: Cyclovoltammogramme von **11b** (links) und **15** (rechts), gemessen in einer 0,1mM TBAPF₆ Lösung in THF. Arbeitselektrode: glassy carbon, Gegenelektrode: Platin, Referenzelektrode: Ag/AgNO₃.

Bereich mit ca. -1,6 V, sind allerdings irreversibel [107]. Für einige Stoffklassen ist die Reduktion von Nitrofunktionen bereits ausführlich untersucht[108–112]. Speziell im Fall von Nitrochinoxalinen und Spiroindolinen wurden die reversiblen Reduktionen der Nitrogruppen mechanistisch untersucht[110, 112]. Es zeigt sich, dass die Abwesenheit von Protonendonatoren zu einem quasi-reversiblen oder reversiblen Prozess führt, wie er für **11b** vorliegt. Bei **15** hingegen liegt eine irreversible Reduktion vor, welche auf die Anwesenheit eines Protonendonors hindeuten könnte. Neben den zuvor während der UV-vis-Spektren diskutierten Konformeren wurden von *Hupfer* weitere untersucht, bei denen der benzyli-sche Spacer über dem Nitrophenylring positioniert ist und eine Wechselwirkung zwischen der Nitrogruppe und der Carbonsäure vorliegt. Die berechneten UV-vis-Spektren zeigen ebenso eine hypsochrom verschobene Bande, wie sie bei **15** zu finden ist. Dieses Konformer würde zudem eine, zumindest partielle, Protonierung der Nitrogruppe und der davon abgeleiteten irreversiblen Reduktion erklären.

Aus den CV-Spektren wurden die Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotenziale bestimmt und näherungsweise die HOMO- und LUMO-Lagen abgeschätzt. Diese liegen mit $E_{HOMO} = -4.92$ eV, $E_{LUMO} = -2.85$ eV für **11b** und $E_{HOMO} = -4.97$ eV, $E_{LUMO} = -3.02$ eV für **15** im typischen Bereich für organische Halbleiter wie Tetracen oder Pentacen[113]. Die spektroskopischen und elektrochemischen Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 dokumentiert.

Tabelle 4.2: Übersicht der spektroskopischen Ergebnisse von **11b** und **15**.

	λ_{Ex} [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{Em} [nm]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	$E_{Lücke}^{CV}$ [eV]
11b	450	36.700	615	-4.92	-2.85	2,07
15	405	3.900	612	-4.97	-3.02	1,95

Zusammenfassend wurde ein erheblicher Einfluss der Art des Spacers auf die spektroskopischen Eigenschaften festgestellt. Während sich in den Absorptions und Emissionsspektren die relative Bandenlage kaum verändert, bildet sich beim benzyllischen Spacer eine hypsochrome Bande aus, welche dem protonierten Zustand des Chromophors ähnelt. Zudem sinken die molaren Extinktionskoeffizienten vom alkylischen zum benzyllischen erheblich (von $\epsilon = 36.000$ auf 3.900). Die elektrochemischen Messungen legen zudem nahe, dass im Falle des Thiazols mit benzylischen Spacer die Reversibilität der ersten Reduktion der Nitrogruppe verloren geht. Für eine Anwendung in der organischen Elektronik scheint nach diesem Wissensstand die Variante mit Alkylspacer der mit benzylischem Spacer überlegen zu sein und sollte daher bevorzugt weiter untersucht werden. Allerdings ist der Ursprung der Effekte des benzyllischen Spacers noch nicht abschließend geklärt.

KAPITEL 5

INVERSE POLARITÄT DER THIOPHENTHAZOLE

5.1 Zielstrukturen

In den vorangestellten Kapiteln 3 und 4 wurden bisher Farbstoffe behandelt, welche alle einen grundlegend gleichen Aufbau besitzen: Es wurde ein Chromophor gewählt, welches eher als unpolar eingestuft werden kann. Dieses ist mit einem Spacer, d.h. einer unpolaren Alkylkette oder einem Arylrest, ausgestattet, wobei terminal eine polare Kopfgruppe sitzt. Räumlich kann man das Chromophor somit als Quader betrachten, an welchem der stäbchenförmigen Spacer angebracht ist. Dieser stellt den hydrophoben Teil des Moleküls dar. Daran ist eine stark hydrophile, polare Kopfgruppe angebracht, welche den amphiphilen Charakter erzeugt. Im Folgenden soll das Konzept vertauscht werden: Ein Chromophor wird mit einer langen Alkylkette funktionalisiert. Danach sollen die hydrophilen, polaren Gruppen direkt an den Peripherien der Aromaten angebracht werden und somit das gesamte Chromophor polar und hydrophil einstellen. Um die Amphiphilie aufzubauen, dient der lange unpolare Arylrest als Gegenpart. Das Konzept ist in Abbildung 5.1 veranschaulicht.

Dieser Grundaufbau ist keine moderne Erfindung; er kommt unter anderem in der Natur bei den Phospholipiden vor, welche durch Selbstorganisation sogenannte Lipid-Doppelschichten aufbauen und damit an der Bildung von Membranen beteiligt sind.[114] Die Selbstorganisation von Phospholipiden wird mittlerweile neben den eher biotechnologisch inspirierten Anwendungen, wie der Bildgebung von Prozessen in Zellen[115] oder pharmazeutisch-medizinischen Anwendungen, wie *Drug Delivery*[116], auch in vielen anderen Anwendungsfeldern erforscht. So wurden verschiedene Lipide bereits erfolgreich in molekularen, photovolatischen Systemen[117, 118], oder organischen Feldeffekttransistoren

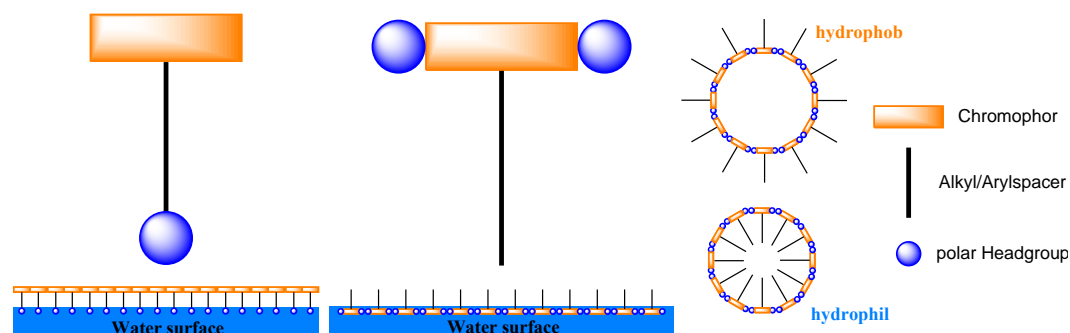


Abbildung 5.1: Grundsätzlicher Aufbau der Farbstoffe, Links: bisher genutzte Struktur bestehend aus Chromophor-Spacer-Kopfgruppe mit der denkbaren Anordnung dieses Farbstofftyps im LB-Film darunter (vgl. Kapitel 3, 4), Mitte: angestrebte, invertierte Anordnung aus Kapitel 5 mit polaren Kopfgruppen-Chromophor-Alkylkette mit der denkbaren Anordnung dieses Farbstofftyps im LB-Film darunter; Rechts: Mögliche Struktur von Mizellen in jeweils hydrophiler und hydrophober Umgebung.

[119] eingesetzt. Desweiteren wurden bereits verschiedene amphiphile Chromophore, z.B. Imidazoliumsalze oder Pyranine mit langen Alkylketten auf ihre Selbstorganisation und abgeleiteten Anwendungen hin untersucht[120–122].

Diese Grundstruktur soll in diesem Kapitel auf die Thiazole angewandt und deren Einfluss auf die LB-Eigenschaften festgestellt werden. Hierfür muss das Chromophor so gewählt werden, dass an beiden terminalen Positionen des konjugierten Systems hydrophile Gruppen angebracht werden können. Da sich in Kapitel 4.2 die Verseifung von aromatischen Estern am Thiazolgerüst als kompliziert herausgestellt hat, sollen in diesem Kapitel zwei Sulfongruppen als polare Kopfgruppen eingeführt werden. *Habenicht* stellte fest, dass 4-Methoxyphenylringe sehr gut in der 3-Position, also *o*-positioniert zur Methoxygruppe, sulfoniert werden können[78]. Weiterhin konnte sowohl *Menzel*[107], als auch *Habenicht*[123] und *Rohland*[124] zeigen, dass die 5-Position von 2-(2-Thienyl)-Thiazolen sehr leicht durch Elektrophile, wie Nitrokationen oder Formylkationen funktionalisiert werden kann. Die Zielmoleküle sollen daher einen Thiophenring in der 2-Position, und einen Methoxyphenylring in der 5-Position tragen, welche jeweils einmal sulfoniert werden sollen. Als unpolaren Part soll die 4-Hydroxygruppe mit einer langen Alkylkette, C8 oder C18 verethert werden. Die so erhaltenen Strukturen sollten auch auf ihr supramolekulares Verhalten in Lösung untersucht werden, da die strukturell verwandten Phospholipide entsprechende Mizellen, Vesikel, oder auch Doppelschichten durch Selbstorganisation ausbilden.

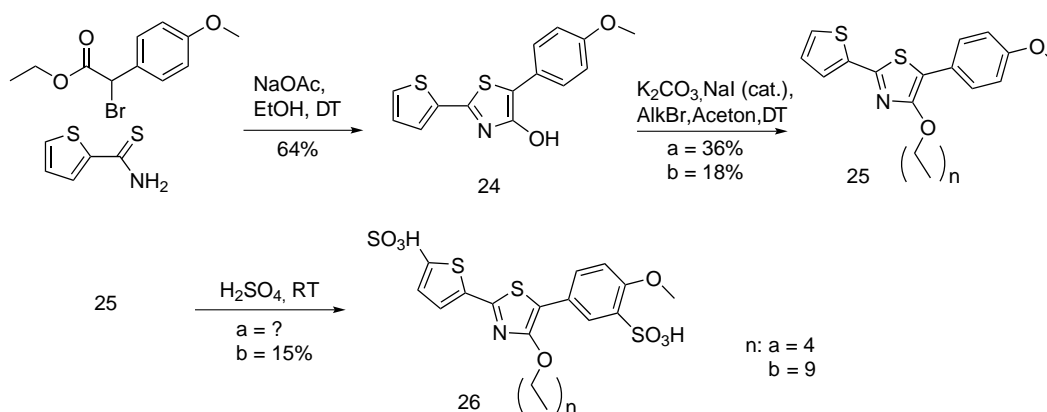


Abbildung 5.2: Syntheseplan zum Thiazol **26** mit vertauschter Polarität und zwei polaren Kopfgruppen.

5.2 Synthesen

Die Synthese des unveretherten Thiophenthiazols **24** wurde bereits durch *Menzel* beschrieben[107]. Als Edukte wurden dabei das kommerziell erhältlichen Thiophen-2-Thioamid und der α -Brom-Essigsäureester nach der *Hantzschschen* Route zur Reaktion gebracht. Es wurde DMF als Lösungsmittel ohne Zusatz einer Hilfsbase genutzt. Als leichte Variation hierzu sollte die bisher erfolgreich erprobte Methode mit Ethanol als Lösungsmittel und Natriumacetat als Base benutzt werden. Im Anschluss soll eine Veretherung mit 1-Bromoctan, bzw. 1-Bromoctadecan durchgeführt werden, um einen mittelmäßig langen (C8) und einen sehr langen Alkylrest (C18) zu untersuchen. Zuletzt sollen über eine Sulfonierungsreaktion direkt zwei Sulfonsäurefunktionen eingeführt werden. Der detaillierte Syntheseplan ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

Das benötigte Thiophen-2-Thioamid [98] und der bromierte Phenylessigester konnten wie in der Literatur beschrieben dargestellt werden[93]. Der nachfolgende Thiazolringchluss wurde nach dem bisherigen Protokoll durchgeführt. Die Reaktion verlief problemlos und **24** konnte in einer vergleichbaren Ausbeute von 64%, statt der von *Menzel* beschriebenen 70% erhalten werden. Vorteilhaft hierbei ist jedoch, dass kein DMF benutzt wird, wodurch die Aufarbeitung des Produktes vereinfacht werden konnte. Im nächsten Schritt wird die freie Hydroxygruppe mit Octylbromid, bzw. Octadecylbromid umgesetzt. Der Octylether **25a** lies sich in mit den ω -Hexansäureestern vergleichbaren Ausbeuten darstellen. Beim Octadecylether **25b** ist bei kleinen Ansätzen unter 100 mg nahezu kein Umsatz nachweisbar. Durch eine Ansatzvergrößerung in den Multi-Gramm-Maßstab, zusammen mit einer Erhöhung der Lösungsmittelmenge und einer längeren Reaktionszeit, konnten so eine

Ausbeute von 18% erhalten werden. Eine abnehmende Reaktivität und die daraus resultierende Verringerung der Ausbeute wurde auch von *Täuscher* beschrieben[77]. Aufgrund seiner Kettenlänge liegt **25b** als harzartiger Feststoff vor, der sich durch Umkristallisieren nicht ausreichend Aufreinigen lässt, wodurch eine mehrfache Chromatographie notwendig war. Die nachfolgende Sulfonierung wurde wie bisher in reiner Schwefelsäure und unter schwachen Erhitzen durchgeführt. Beim Octylderivat **26a** konnte nach wenigen Stunden ein vollständiger Umsatz nachgewiesen. Während der Aufarbeitung zeigte sich, dass das Derivat sehr hydrophil ist und sich nicht aus einer wässrigen Subphase extrahieren lässt. Durch ein Ausfällen in verschiedenen Alkoholen wurden immer anorganische Metallsalze mitgefällt, sodass trotz mehrfachen Umfällens das Produkt nicht vollständig gereinigt werden konnte. Sowohl die NMR-Daten, als auch die MS-Daten deuten jedoch auf die Bildung des zweifach sulfonierten Thiazols hin. Das Octadecylderivat **26b** ist ebenfalls sehr gut wasserlöslich und lässt sich nicht mit gängigen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Dichlormethan oder Ethylacetat in ausreichenden Mengen extrahieren. Durch eine Extraktion mit THF im stark sauren pH-Bereich und einer Sättigung der Lösung mit Natriumchlorid konnte das gewünschte Thiazol **26b** extrahiert und in 15% Ausbeute erhalten werden.

5.3 Eigenschaften in Lösung

Generell sind die sulfonierten Thiophenthiazole so gut wasserlöslich, dass eine Anwendung in der LB-Technik mit einer Wasser-Subphase nicht möglich ist. Eine grundlegende Charakterisierung soll dennoch durchgeführt werden, um die spektroskopischen Eigenschaften zu erfassen. Zudem können verschiedene Wasser-basierte Methoden genutzt werden, um das supramolekulare Verhalten in der Bildung von Mizellen und Vesikeln zu untersuchen. Da **25a** aufgrund seiner sehr hohen Wasserlöslichkeit nicht rein synthetisiert werden konnte, wird die Charakterisierung repräsentativ für **25b** durchgeführt. In Abbildung 5.3 sind die UV-vis- und Fluoreszenzspektren in Methanol gezeigt. Das Absorptionsspektrum zeigt eine einzelne Bande bei 387 nm während in dem Emissionsspektrum ein Hauptsignal bei 477 nm mit einer hypsochromen Schulter bei ca. 460 nm vorhanden ist. Der Stokes-Shift beträgt $\nu_{St} = 4875 \text{ cm}^{-1}$ und liegt damit im typischen Bereich der 4-Hydroxythiazole.

Um den supramolekularen Zustand der Moleküle in Lösung zu untersuchen, wurde zunächst eine wässrige Lösung von **25b** mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht. Aus dieser Messung kann ein hydrodynamischer Radius abgeschätzt und somit überprüft werden, ob sich Partikel näherungsweise uniformer Größe ausbilden. Für höher konzentrierte Lösungen im Bereich von $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ konnte ein hydrodynamischer Radius von 81 nm bestimmt werden. Da dies ein Indiz auf eine Mizellen- bzw. Vesikelbildung ist, wurde nun

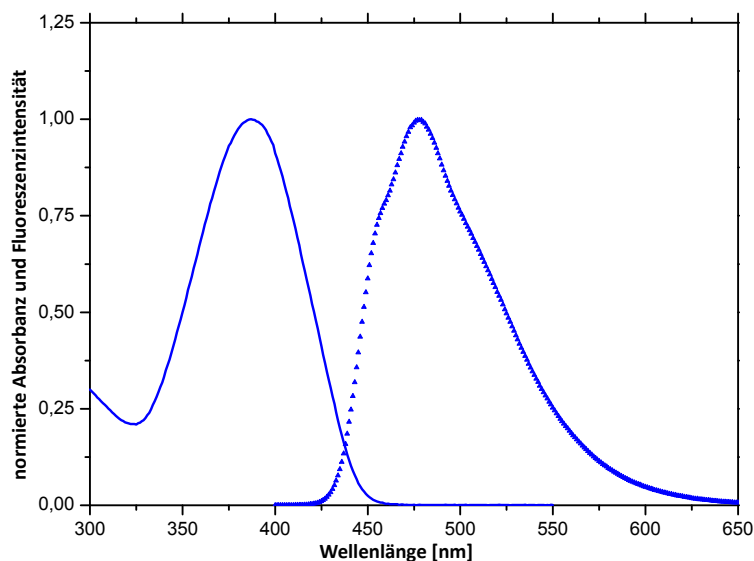


Abbildung 5.3: Absorptions (durchgezogen) und Emissionsspektrum (gepunktet) vom Octadecylthiazol **25b** in Methanol.

die kritische Mizellenbildungskonzentration (CMC) bestimmt[125]. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 5.4 veranschaulicht. Es wurde eine Konzentrationsreihe von **25b** in Wasser hergestellt und mit einer gleichbleibenden Pyrenlösung versetzt und für 24 Stunden im Dunkeln gelagert. Anschließend wurden die Absorptionsspektren gemessen, mit speziellem Fokus auf den schwingungsaufgelösten Banden vom Pyren. Diese besitzen in Abhängigkeit von der Polarität des umgebenden Mediums eine unterschiedliche Intensität der Banden, welche zur CMC-Messung ausgenutzt wird[126]. Es konnte eine eindeutige Stufe zwischen einer Konzentration von 10^{-5} - 10^{-6} M bestimmt werden.

Zusätzlich zu den spektroskopischen Untersuchungen wurden durch von der Lühse Cryo-TEM Aufnahmen von **25b** aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.5 gezeigt. Dabei handelt es sich um eine bildgebende Methode, die den Ist-Zustand einer wässrigen Lösung abbilden kann. Es wurde eine 5×10^{-5} M Lösung genutzt, eine Konzentration über der CMC, um sicherzustellen, dass die vorhandenen Moleküle im aggregierten Zustand vorliegen. Es haben sich viele, gleichmäßig große, runde Körper mit einem Durchmesser von ca. 50 nm gebildet.

Zusammen mit den vorangegangenen Methoden kann somit davon ausgegangen werden, dass **25b** in der Lage ist, durch Selbstorganisation Mizellen auszubilden. Dies spricht für einen starken amphiphilen Charakter der zweifach sulfonierten Thiophenthiazole. Auch wenn diese durch ihre Wasserlöslichkeit nicht in der LB-Technik eingesetzt werden können, kann bestätigt werden, dass der Ansatz der inversen Polarität zu stark amphiphilen

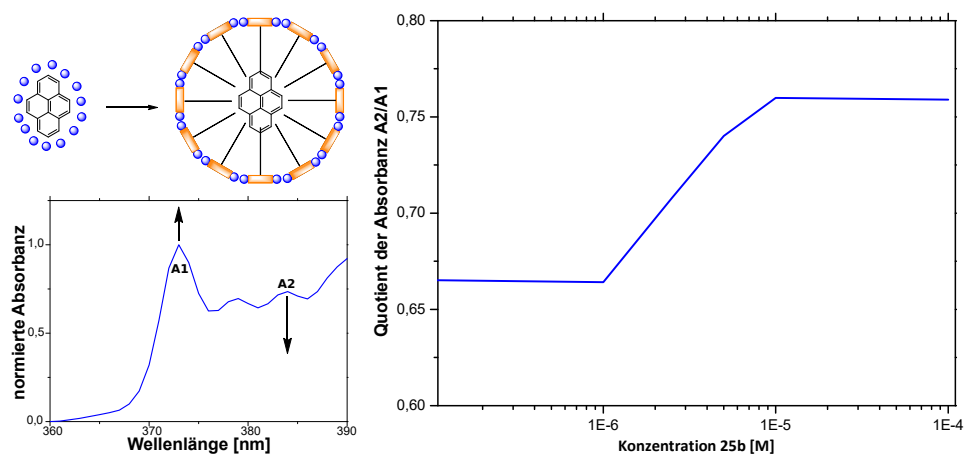


Abbildung 5.4: Bestimmung der CMC von **25b** in wässriger Lösung, links: Grafik zur Erklärung der Messmethode mit Pyren, rechts Ergebnisse der CMC-Bestimmung für **25b**.

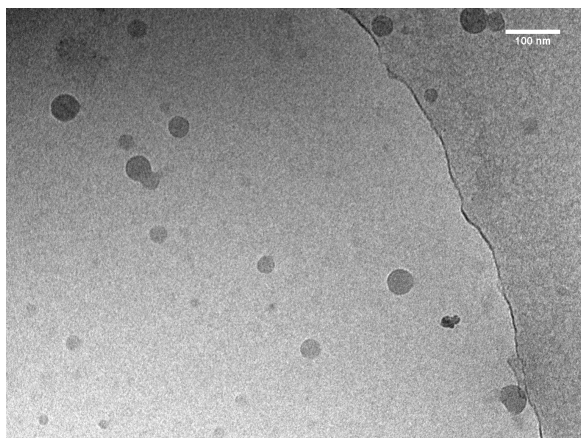


Abbildung 5.5: Cryo-TEM Aufnahme einer wässrigen Lösung von **25b**.

Molekülen führt.

KAPITEL 6

SYSTEMATISCHE VARIATION DES CHROMOPHORS

6.1 Zielstrukturen

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln 3 und 4 die Variation des Spacers und der Kopfgruppe untersucht wurden, soll nun der Einfluss des konjugierten Systems studiert werden. Aus den bisherigen Farbstoffen haben sich die ω -Hexansäure-Derivate als am vielversprechendsten herausgestellt, da sie:

- im Vergleich zu den Undecylsäuren einfachere Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsmethoden benötigen, wodurch sie in besseren Ausbeuten erhältlich sind,
- eine „mittlere“ Polarität besitzen, verbunden mit einer sehr guten Löslichkeit in Chloroform, was wichtig für die LB-Methode ist,
- die Extinktionskoeffizienten mit steigender Kettenlänge sinken,
- eine leichtere Handhabbarkeit besitzen, da alle Zwischen- und Endprodukte kristallin, oder pulverförmig anfallen.

Um eine möglichst umfangreiche Variation an Eigenschaften und Einflüssen zu untersuchen, sollen drei unterschiedliche Grundstrukturen systematisch verändert werden. Ein (4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-Thiazol soll die elektronenreicheren, ein 4-Nitrophenyl-Thiazol die elektronenärmeren Verbindungen repräsentieren. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass somit gleichzeitig ein Push-Pull-System mit dem 4-Hydroxythiazolring als Donor und dem 4-Nitrophenylring als Akzeptor aufgebaut wird. Als dritten Verbindungstyp sollen 2-Pyridylthiazole dargestellt werden, da diese eine elektronisch relativ neutrale Position zwischen den

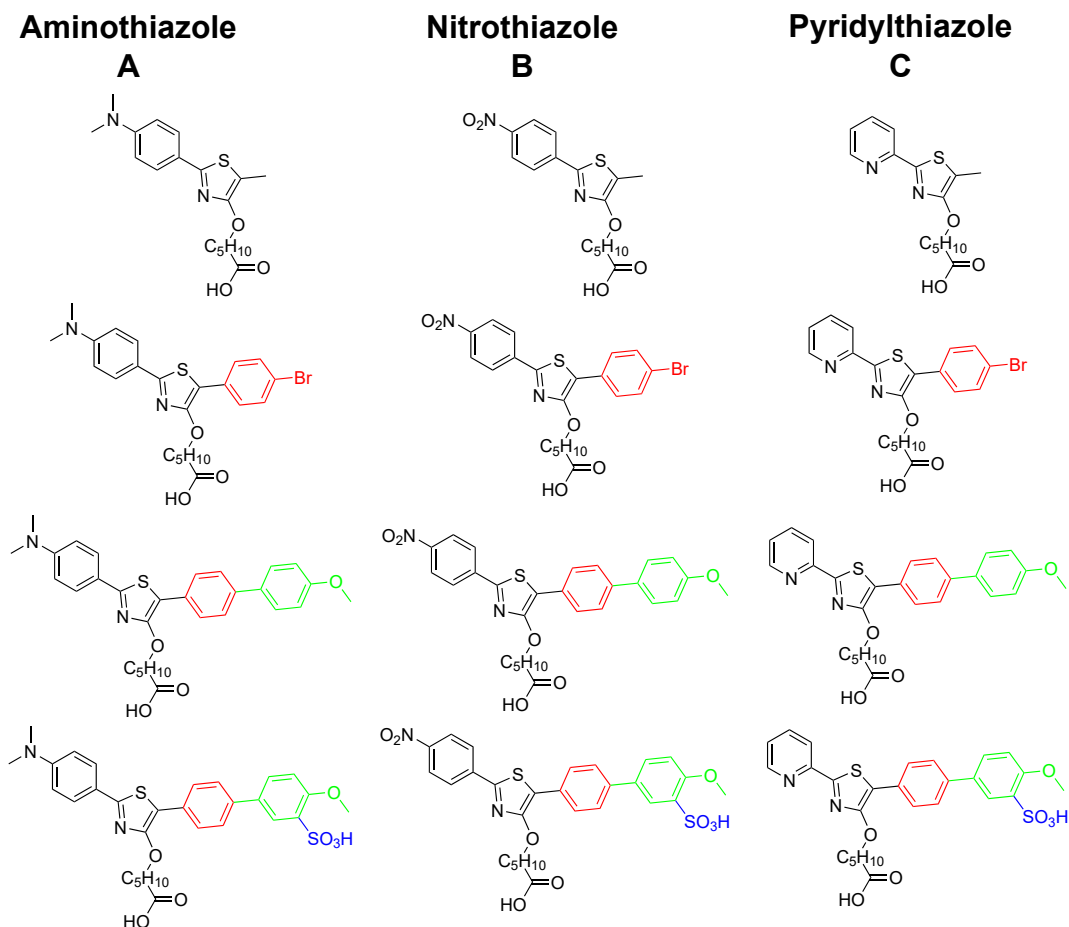


Abbildung 6.1: Zielstrukturen des Kapitels 6, Systematische Vergrößerung des π -Systems des Chromophors. Die neu hinzugefügten Rest sind zur Veranschaulichung bunt eingefärbt.

anderen beiden einnehmen sollten und gleichzeitig sehr gute Fluoreszenzeigenschaften zu erwarten sind.[127]

Um diese drei Substituenten synthetisch sinnvoll in das Chromophor einzubauen, eignet sich die 2-Position des Thiazolrings besonders. Hier besteht gleich zu Beginn die Möglichkeit die entsprechenden Thioamide bzw. Nitrile in der Cyclisierungsreaktion einzusetzen. Eine Variation des π -Systems kann nun über eine entsprechend funktionalisierte 5-Position des Thiazols erfolgen. Als Ausgangspunkt soll eine Methylgruppe genutzt werden, um die Chromophore grundlegend, ohne weitere Einflüsse, zu charakterisieren. Danach soll ein 4-Bromphenylrest eingeführt werden, wodurch das konjugierte System um einen Ring erweitert wird. Der Bromsubstituent bietet zugleich die Möglichkeit durch Kreuzkupplungen das π -System weiter zu vergrößern. Nachfolgend soll anstelle des Bromsubstituenten ein 4-

Anisidylrest installiert werden, wodurch insgesamt eine Biphenylstruktur in der 5-Position des Thiazols entsteht. Die 4-Methoxygruppe dient außerdem als Elektronendonator, wodurch die Elektronendichte des gesamten Systems erhöht werden soll[127, 128]. Wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, ermöglicht der +M-Effekt der Methoxygruppe eine Sulfonierung in der *o*-Position. Dies soll hier genutzt werden, um in allen drei Anisidyl funktionalisierten Thiazolen eine zweite Kopfgruppe einzuführen, was einen erheblichen Einfluss auf morphologischen Eigenschaften haben sollte. In Abbildung 6.1 sind alle geplanten Zielstrukturen gezeigt.

6.2 Synthesen

Im ersten Teil des Synthesepfades werden die 5-Methylthiazole synthetisiert. Im Gegensatz zu den bisherigen Thiazolsynthesen bietet sich hier die *Erlenmeyer*-Route statt der *Hantzschschen* an. Hier wird zum Aufbau der 4-Hydroxythiazole ein Nitril mit einer α -Mercaptoessigsäure, welche in der Regel nur aufwendig zugänglich sind, zur Reaktion gebracht. Im speziellen Fall des 5-Methylsubstituent wird jedoch die Grundchemikalie Thiomilchsäure benötigt, welche käuflich erworben werden kann. In Abbildung 6.2 ist der Synthesepfad dargestellt.

Wie bereits von *Calderón-Ortiz* für das 2-Pyridylderivat beschrieben[65], wurden die Nitrile mit Thiomilchsäure in Pyridin umgesetzt. Das Pyridyl- und Nitroderivat konnten auf diese Weise in adäquaten Ausbeuten (76% (**27c**) und 81% (**27b**) statt 80%(Lit. Py)) erhalten werden. Das Aminoderivat **27a** hingegen scheint nicht luftstabil zu sein. Mittels DC konnte ein Umsatz des Nitrils verfolgt werden und es bildete, sich analog der anderen Derivate, ein gelbes Produkt. Allerdings oxidierte dieses innerhalb von wenigen Sekunden an der Luft zu einem grünen Feststoff. Ähnliches wurde bei dem *N,N*-Dimethylaminobenzothioamid **7** festgestellt, allerdings war dieses nach entsprechender Aufarbeitung lagerstabil. Auch mit einer Reaktionsführung unter Schutzgas konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden. Auch eine *in situ* Alkylierung zum entsprechenden Alkoxythiazol **28a** schlug fehl. Da die angedachte Anwendung in LB-Filmen sowieso nicht unter Luftausschluss durchgeführt werden kann, wurde daher auf weitere Versuche zur Darstellung von **27a** verzichtet.

Im nächsten Schritt erfolgt die Veretherung der 4-Hydroxygruppen mit ω -Brom-hexansäureethylester zu den Ethern **28**. Aufgrund der guten Löslichkeit von **27** in Aceton konnten beide Derivate mühelos und in zufriedenstellenden Ausbeuten von bis zu 73% umgesetzt werden. Bereits hier wird der elektronische Effekt der Substituenten auf dieses kleine Chromophor deutlich. Während das Pyridylderivat **28c** farblose Kristalle mit dunkelblauer Fluoreszenz bildet, besitzt das Nitroderivat **28b** eine gelb-orange Farbe und eine schwa-

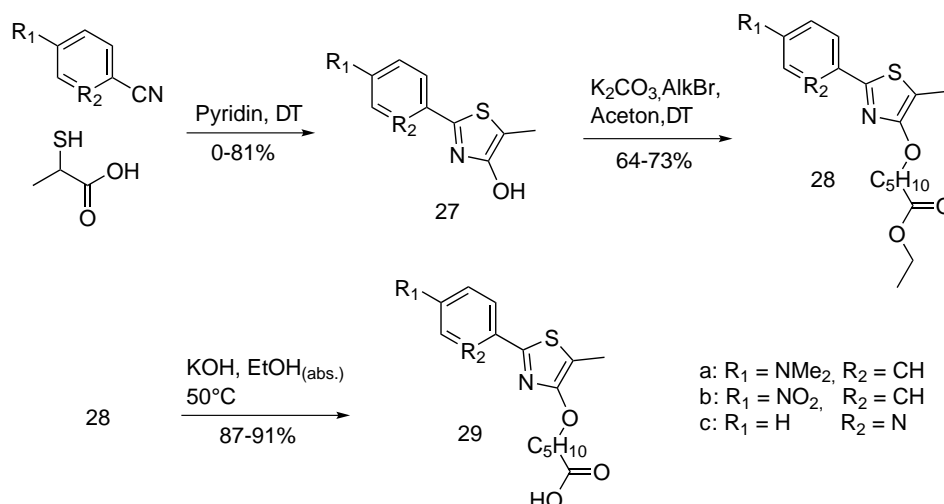


Abbildung 6.2: Syntheseroute zu den ω -Hexansäuren **29** mit einem Methylsubstituenten in der 5-Position des Thiazols.

che orange Fluoreszenz. Abschließend wurde der Ethylester noch zur freien Carbonsäure **29** verseift. Auch hierbei soll die bewährte Methode mit absolutem Ethanol und Kaliumhydroxid genutzt werden. Bereits nach wenigen Stunden konnte ein vollständiger Umsatz mittels DC nachgewiesen werden. Die 5-Methylthiazole **29b** und **29c** wurden auf diesem Weg in ausgezeichneten Ausbeuten bis zu 91% synthetisiert werden.

Die nächsten geplanten Zielmoleküle sind die 5-(Bromphenyl)-Thiazole **30**. Der allgemeine Syntheseweg ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Für den 5-(Bromphenyl)-Substituenten eignet sich wiederum die *Hantzschsche*-Route besser, da der entsprechend bromierte Phenyllessigsäureester gut zugänglich ist. Ähnlich wie für die 5-Methyl-Thiazole beschrieben, erfolgt im initialen Schritt der Thiazol-Ringschluss. Danach folgt eine Veretherung zum geschützten ω -Hexansäureether, welcher dann in der dritten Stufe zur freien Säure entschützt wird. Wolfram *et al.* synthetisierten bereits das Pyridylderivat des Hydroxythiazols **30c**, welche ähnliche Bedingungen wie in den bisherigen Thiazolsynthesen (vgl. Kapitel 3, 4, 5) nutzen, einzig als Hilfsbase wurde Pyridin statt Natriumacetat benutzt. Mit der Natriumacetat-Methode konnten so sehr gute Ausbeuten von bis zu 87% erhalten werden, weshalb keine weiteren Optimierungen der Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde.

Die verhältnismäßig hohe Ausbeute liegt vermutlich an der geringen Löslichkeit der Produkte in Ethanol, wodurch ein großer Anteil des Produktes direkt aus der Reaktionslösung auskristallisiert. Nachfolgend wurde die Veretherung der Hydroxygruppe durchgeführt. Die bisher genutzten Bedingungen mussten nicht variiert werden und die Ether **31** konnten in guten Ausbeuten von bis zu 83% erhalten werden. Auch die Verseifung konnte unter den

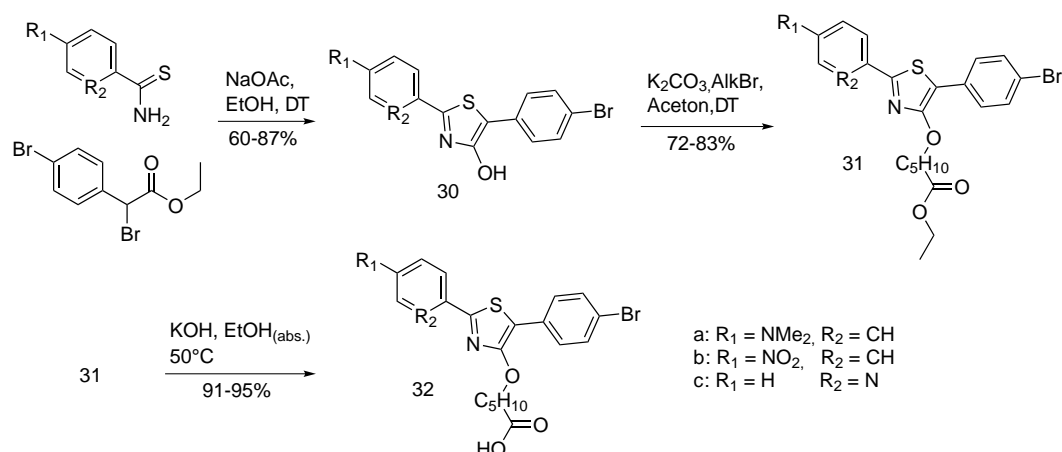


Abbildung 6.3: Syntheseroute zu den ω -Hexansäuren **32** mit einem Bromphenylsubstituenten in der 5-Position des Thiazols.

erprobten Parametern durchgeführt und ausgezeichnete Ausbeuten von 91-95% erzielt werden. Wie in Abbildung 6.4 dargestellt, sind alle drei freien Säuren gelblich gefärbt, wobei **32b** einen schwach orangen Ton besitzt. Unter UV-Licht bei 365 nm wird jedoch der Einfluss der Substituenten deutlich.

Im Festkörper zeigt das Pyridylthiazol **32c** eine hellblaue, das Aminoderivat **32a** eine grünliche und das Nitroderivat **32b** eine orange-rote Fluoreszenz. Weitergehende Untersuchungen zur den photophysikalischen Eigenschaften sind in Kapitel 6.3 zu finden.

Als nächstes sollen die zwei fehlenden Zielstrukturen, d.h. die um einen Methoxybiphenylrest erweiterten und entsprechend anschließend sulfonierten Thiazole, hergestellt werden. Die geplante Syntheseroute ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Die Synthese startet beim Thiazolether **31**. Im ersten Schritt wird durch eine Kreuzkupplung ein 4-Methoxyphenylring



Abbildung 6.4: Foto der 5-(Bromphenyl)Thiazole **32** bei Tageslicht (links) und unter UV-Strahlung bei 365 nm (rechts). Reihenfolge der Derivate: **32a** (links), **32b** (Mitte), **32c** (rechts).

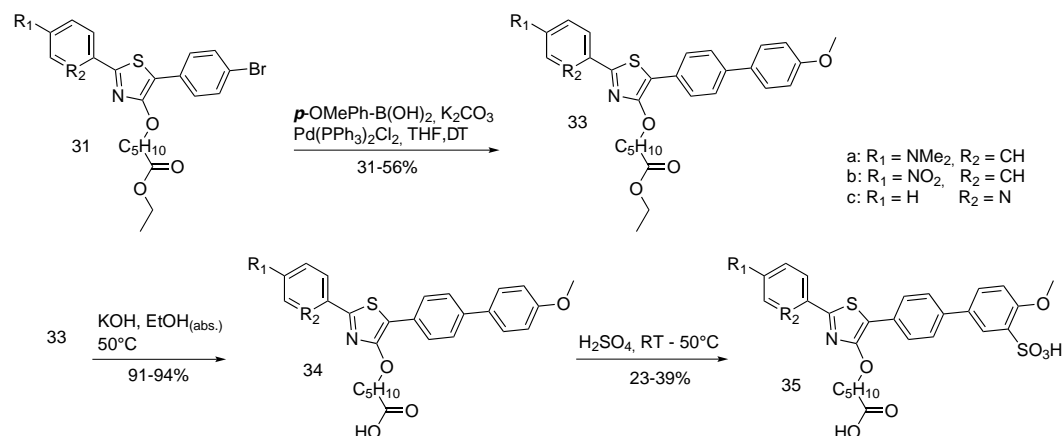


Abbildung 6.5: Syntheseroute zu den ω -Hexansäure **34** mit einem 4-Methoxybiphenylsubstituenten in der 5-Position des Thiazols und anschließender Sulfonierung zu den sulfonierten Thiazolen **35** mit zwei Hydrophilen Kopfgruppen

am Chromophor angebracht. Hierbei ist es wichtig, dass die Carbonsäurefunktion geschützt ist, um diverse Nebenreaktionen zu verhindern. Danach soll die Esterfunktion verseift und anschließend in der *o*-Position zur Methoxygruppe sulfoniert werden. Die Verseifung findet hierbei zuerst statt, um einerseits die Löslichkeit in Schwefelsäure für die Sulfonierung zu erhöhen, andererseits ist es wahrscheinlich, dass die Sulfonsäurefunktion während der Verseifung zuerst reagiert und somit die Esterspaltung stört. Zudem kann auf diesem Weg sowohl **34**, als auch **35** direkt in einer Reaktionssequenz gewonnen werden.

In der ersten Stufe wurde nun die Methoxybiphenylfunktion aufgebaut. Verschiedene Kreuzkupplungen an 4-Hydroxythiazolen wurden bereits von *Arcadi et al.* untersucht.[129] Speziell für die Suzuki-Reaktionen stellte sich $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zusammen mit Kaliumcarbonat als effektives katalytisches System heraus. Daher wurden zunächst die von literaturbekannten Bedingungen mit Toluol als Lösungsmittel erprobt. Hierbei konnte jedoch nur ein geringer Umsatz detektiert werden. Daher wurde das Lösungsmittel zu THF und der Katalysator zu $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, gewechselt. Unter diesen Bedingungen konnten die Thiazole **33** in moderaten Ausbeuten von 31% bis 56% erhalten werden.

Während der Reaktion zum Pyridylderivates **33c** konnte mittels DC ein intensiv, hellgrün fluoreszierendes Nebenprodukt beobachtet werden. Dieses trat jedoch nur in so geringen Mengen auf, dass die Struktur nicht ermittelt werden konnte. In voran gegangenen Arbeiten mit *Habenicht* trat jedoch ein ähnliches Nebenprodukt während einer Stille-Kupplung auf, welches schließlich als Dimerisierungsprodukt **36c** (siehe Abbildung 6.6) aufgeklärt wurde.[78] Dieses Homoprodukt ist in der *p*-Position des 5-Phenylrings dimerisiert. Da **36c** sehr

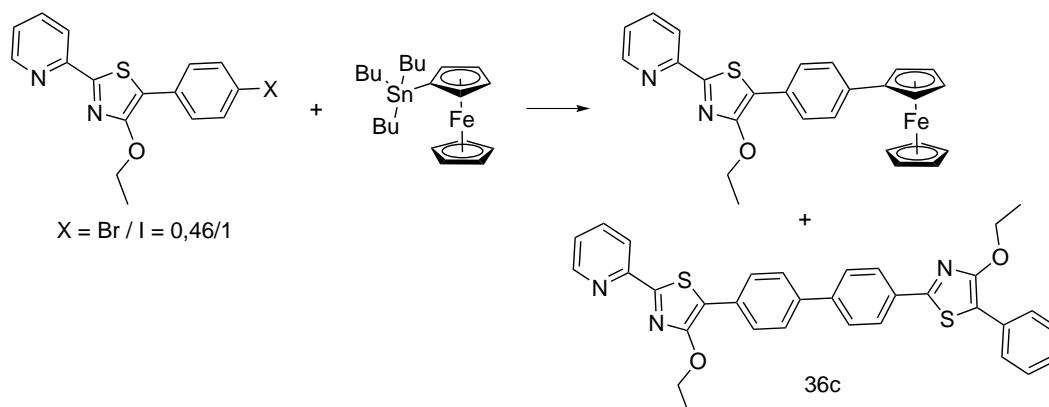


Abbildung 6.6: Stille-Kupplung eines Pyridylthiazols, bei der ein Dimerisierungsprodukt während einer Nebenreaktion auftritt.

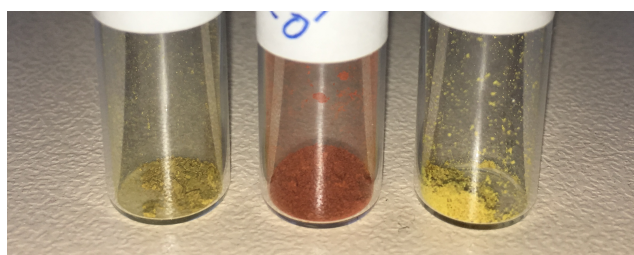


Abbildung 6.7: Foto der 5-(Biphenyl)-Thiazole **34**. Reihenfolge der Derivate links beginnend: **34a**, **34b**, **34c**.

interessante Eigenschaften im Festkörper besitzt, wurden weitere Untersuchungen dazu im Kapitel 7 unternommen.

Nach der erfolgreichen Kreuzkupplung zu den drei Derivaten **33** wurde nun die Carbonsäurefunktion entschützt. Hierfür wurden die gleichen Bedingungen wie bisher genutzt. Die Reaktionen verliefen mühelos und **34** konnten in ausgezeichneten Ausbeuten bis zu 94% isoliert werden. Die drei Farbstoffe sind in Abbildung 6.7 zeigt. Sie zeigen den gleichen Trend im Habitus, welcher schon bei den 5-(Bromphenyl)derivaten zu beobachten ist. Das Pyridyl- **34c** und Aminothiazol **34a** sind beide gelb, wobei **34a** eine grüne Nuance besitzt. Das Nitrothiazol **34b** hingegen ist orange-rot mit einer tiefroten Fluoreszenz, ähnlich der von **11b** (vgl. Abbildung 4.3). In Abbildung 6.8 sind die Strukturen von **32b** und **34b** mit hervorgehobenen Donor- und Akzeptoreinheiten dargestellt. Durch das Einführen des Methoxysubstituenten wurde das Push-Pull-System auf das gesamte Chromophor erweitert, was zu dem bathochromen Shift der Absorption führen kann. Weiter Untersuchungen zu den photophysikalischen Eigenschaften sind in Kapitel 6.3 zu finden.

Abschließend wurde die Sulfonierungen der freien Carbonsäuren **34** in Schwefelsäure,

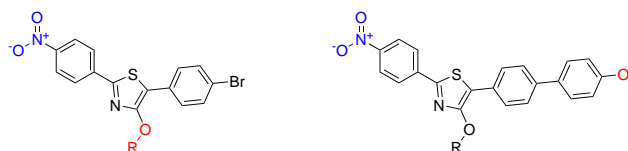


Abbildung 6.8: Strukturformeln von **32b** (links) und **34b** (rechts) mit farblich hervorgehobenen Donor- (rot) und Akzeptoreinheiten (blau).

hierbei als Lösungsmittel und Reaktant genutzt, durchgeführt. Im Falle des Aminoderivates **34a** ist eine zusätzliche Sulfonierung am *N,N*-Dimethylaminophenylring denkbar, weshalb zuerst die Aminogruppe protoniert wurde. Somit wandelt sich der Elektronendonator in einen starken Elektronakzeptor um, wodurch eine vergleichbare Situation wie im Nitroderivat **34b** entsteht. Das protonierte Derivat **35bH⁺** ist sehr gut wasserlöslich, wodurch es nicht direkt extrahiert werden kann und eine umfangreichere Aufarbeitung notwendig ist. Die gleichen Probleme ergeben sich bei der Aufarbeitung von **35c** durch die Protonierung des Pyridinstickstoffes. Hierbei konnte die Neutralform jedoch nicht sauber gewonnen werden, da entweder der Pyridinstickstoff protoniert oder mindestens eine der beiden Säurefunktionen deprotoniert vorlag, was sehr gut über die Farbigkeit bzw. Fluoreszenz nachverfolgt werden kann. Auf diesem Wege konnten alle drei Sulfonsäuren in Ausbeuten bis 39% synthetisiert werden. Im Habitus unterscheiden sich **34a/b** und **34a/b** nicht, lediglich **35cH⁺** wurde aufgrund der Protonierung als oranger Feststoff gewonnen.

Zusammenfassend konnten, abgesehen vom 5-Methyl-Thiazol **29a**, alle Zielstrukturen hergestellt werden und sollen im Folgenden auf ihre Eigenschaften untersucht werden.

6.3 Eigenschaften in Lösung

Da mit elf von zwölf Molekülen eine recht große Vielfalt an Farbstoffen synthetisiert werden konnte, sollen diese im Folgenden grundlegend mittel UV-vis-Absorption- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert werden. Um eine gewisse Übersicht zu gewährleisten wurden mit Toluol ein unpolar, aprotisches Lösungsmittel, mit Chloroform ein mäßig polar, aprotisches Lösungsmittel und Methanol ein polar, protisches Lösungsmittel gewählt. Die Ergebnisse wurden nach dem entsprechenden Kernchromophor, für **A** (4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-Thiazol, für **B** (4-Nitrophenyl)-Thiazol und für **C** (2-Pyridyl)-Thiazol sortiert. In Abbildung 6.9 sind die Spektren für die Moleküle **A** dargestellt.

Die Absorptionsspektren sind von einer einzelnen Bande bei ca. 400 nm und die Fluoreszenzspektren von einer Bande bei ca. 490 nm dominiert. In allen drei Lösungsmitteln ist mit der sukzessiven Verlängerung des konjugierten Systems, d.h. von **32a** bis **35a** ein schwa-

cher, bathochromer Shift zu beobachten. Zudem steigen im gleichen Maße die Extinktionskoeffizienten. Eine Ausnahme hierbei bildet, wie alle sulfonierten Derivate in diesem Kapitel, **35a**, da aufgrund der geringen Löslichkeit keine reproduzierbaren Extinktionskoeffizienten bestimmt werden konnten. Da der Methoxysubstituent nur einen mäßig stark elektronenschiebenden Einfluss besitzt[127, 128], entsteht im Gegensatz zu den Pyridyl- und Nitroderivaten durch die π -Erweiterung zu **34a** ein D- π -D statt eines D- π -A-Systems. Daher ist nur ein geringer Einfluss auf die spektralen Eigenschaften zu beobachten.

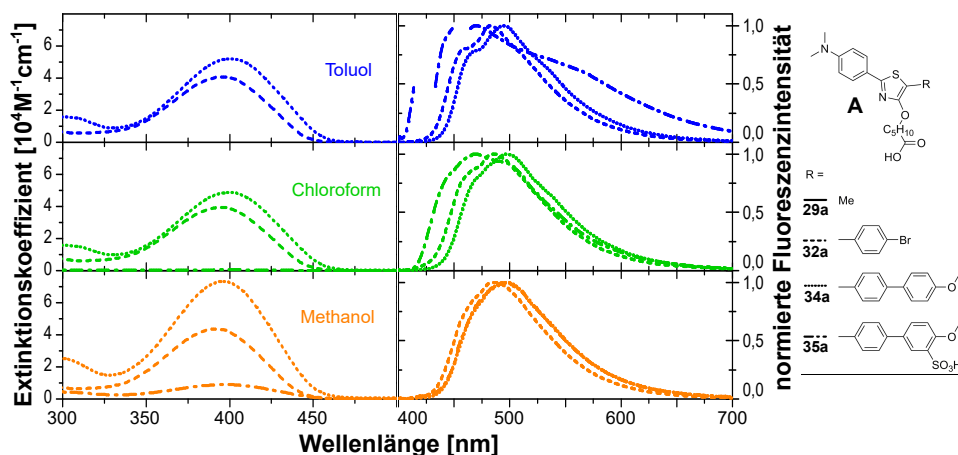


Abbildung 6.9: Absorptionsspektrum mit Extinktionskoeffizienten (links) und normierte Fluoreszenzspektren (rechts) von **32a**, **34a** und **35a** in Toluol (blau), Chloroform (grün) und Methanol (orange).

Mit steigender Polarität ist zudem ein Verlust der schwingungsaufgelösten Struktur der Fluoreszenzsignale zu beobachten. Mit der Installation der Sulfongruppe von **35a** tritt zudem ein hypsochromer Shift der Emissionsbanden ein, welcher mit einer Schwächung des elektronenschiebenden Effekt der Methoxygruppe zu begründen ist. Zudem ist, wie bereits in Kapitel 4.4 beschrieben eine Protonierung der *N,N*-Dimethylaminofunktion durch die Sulfonsäure denkbar, was ebenfalls zu einem hypsochromen Shift führt. Der Effekt konnte jedoch nur in aprotischen Lösungsmitteln beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Nitrothiazole **B** sind in Abbildung 6.10 gezeigt. Da in dieser Reihe das Methylderivat **29b** synthetisiert werden konnte, war es möglich die vollständige π -Erweiterung zu untersuchen. Dieses zeigt bedeutend hypsochromere Banden als im Vergleich zu den 5-Phenyl-substituierten Derivaten. Ähnlich wie bei den Aminoderivaten **A** ist mit der Erweiterung des π -Systems eine Rotverschiebung zu beobachten, wie sie bereits von *Habenicht et al.* untersucht wurde[72]. Eine besondere Rolle spielt hier der Übergang von **32b** zu **34b**, da mit der eingeführten Methoxyphenylgruppe ein starkes D- π -A-System über den gesamten Bereich des Chromophors aufgebaut wird. Von *Habenicht et al.* wurden

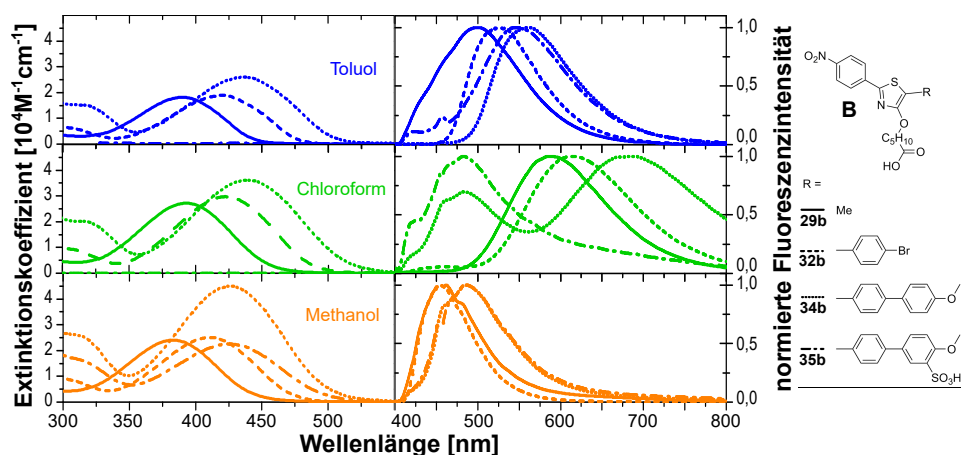


Abbildung 6.10: Absorptionsspektrum mit Extinktionskoeffizienten (links) und normierte Fluoreszenzspektren (rechts) von **29b**, **32b**, **34b** und **35b** in Toluol (blau), Chloroform (grün) und Methanol (orange).

schon Push-Pull-Farbstoffe mit Nitro- und Methoxysubstituent untersucht, wobei festgestellt wurde, dass eine 4-Nitrophenylgruppe in der 2-Position zu einer signifikant langwelligeren Emission führt[71]. So verursacht der zusätzliche Phenylring keine signifikanten Veränderung der Absorptionsbande ($3 \text{ nm} = 156 \text{ cm}^{-1}$) und nur einer geringfügig bathochrom verschobenen Fluoreszenzbande ($10 \text{ nm} = 322 \text{ cm}^{-1}$) in Toluol. Im Gegensatz dazu zeigen die Signale im polar protischen Methanol eine Blauverschiebung. In Toluol zeigen die Absorptionsspektren einen schwachen Shift von ca. $10 \text{ nm} (= 539 \text{ cm}^{-1})$. Die Emission hingegen ist um $50\text{-}80 \text{ nm} (= 2211\text{-}2868 \text{ cm}^{-1})$ zum Bereich von $450\text{-}485 \text{ nm}$ hypsochrom verschoben. Die Spektren in Chloroform folgen grundsätzlich dem Trend der beiden anderen Lösungsmittel. Durch die Verlängerung zum Methoxybiphenyl-Thiazol **34b** entsteht zusätzlich zur tiefroten Fluoreszenzbande bei 690 nm eine zweite, schwingungsaufgelöste Bande im blauen Bereich bei ca. 485 nm , welche stark der im Methanol ähnelt. Dies deutet auf die Existenz von zwei verschiedenen Spezies von **34b** hin, die jeweils im polaren oder unpolaren Lösungsmittel stabilisiert werden. Um diese These zu überprüfen, wurden Fluoreszenzanregungsspektren bei ca. 700 nm und 485 nm aufgenommen. Die Daten zeigen, wie erwartet, dass das Anregungsspektrum bei 700 nm mit dem UV-vis-Absorptionsspektrum übereinstimmt. Somit kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei dieser Bande um eine Monomeremission handelt. Die Fluoreszenzbande bei 485 nm hingegen wird durch eine Bande bei 378 nm erzeugt, welche unter der Monomerabsorption verborgen ist und wahrscheinlich einem Aggregat zuzuordnen ist, welches in eine polare Umgebung stabilisiert wird. Die Sulfonierung von **34b** zu **35b**, welche die Polarität weiter steigert, führt dazu, dass die Band bei 485 nm das Hauptsignal wird, was die These weiter unterstützt. Die Fluores-

zenzanregungsspektren sind im Anhang III zu finden. Die Extinktionskoeffizienten liegen je nach Grad der Verlängerung des Chromophors im Bereich zwischen $\varepsilon = 19.000\text{--}45.000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und damit vergleichbar mit den Push-Pull-Thiazolen aus Kapitel 4.

Als Drittes wurden die Pyridylthiazole **C** untersucht. Die Resultate sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Ähnlich wie bei den Nitrothiazolen **B** handelt es sich bei den Pyridylthiazolen **C** um D- π -A Farbstoffe. In den Absorptionsspektren zeigt sich bei allen drei Lösungsmitteln die zuvor beschriebene, bathochrome Verschiebung mit sukzessiver Erweiterung des π -Systems. Im Vergleich zu den Aminothiazolen **A** sind alle Banden um ca. 10-20 nm hypsochrom verschoben. Im Gegensatz zu den Nitrothiazolen **B** zeigen die Fluoreszenzspektren einen eindeutigen, gleichbleibenden Trend in allen Lösungsmitteln. Während die π -Erweiterung einen stetigen bathochromen Shift um jeweils 30 nm zeigt, bewirkt die eingeführte Sulfonsäurefunktion von **35c** einen schwachen hypsochromen Shift um ca. 5 nm. Die Extinktionskoeffizienten des 5-Methylthiazols **29c** liegt im Bereich von $\varepsilon = 9.000\text{--}12.000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Erwartungsgemäß steigen diese durch die Vergrößerung des Chromophors auf bis zu $\varepsilon = 44.000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für das Methoxybiphenyl-Thiazol **34b** in Toluol an. Damit liegen sie in einem vergleichbaren Bereich mit den Nitrothiazole **B**. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Übersicht der spektroskopischen Ergebnisse der Aminothiazole **A**, Nitrothiazole **B** und Pyridylthiazole **C**.

	Toluol			Chloroform			Methanol		
	ε [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{Ex} [nm]	λ_{Em} [nm]	ε [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{Ex} [nm]	λ_{Em} [nm]	ε [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{Ex} [nm]	λ_{Em} [nm]
29a	/	/	/	/	/	/	/	/	/
32a	40.700	396	483	39.000	394	485	43.600	391	485
34a	51.700	400	494	48.800	400	497	75.800	396	496
35a	/	/	458	/	400	469	/	397	496
29b	18.500	391	500	27.300	393	588	23.900	383	450
32b	19.500	419	525	30.200	423	615	25.000	411	450
34b	26.000	436	562	36.100	439	689	44.800	426	484
35b	/	432	546	/	430	669	/	425	485
29c	12.500	347	420	9.100	345	420	11.100	342	422
32c	12.300	376	452	22.700	375	454	27.900	375	455
34c	43.700	393	479	36.600	392	482	28.700	386	492
35c	/	/	/	/	/	478	/	386	484

Desweiteren wurden elektrochemische Messung durchgeführt, um die Veränderungen im Redoxverhalten während der Variation des Chromophors zu untersuchen. Hierfür wurden die cyclovoltammetrische Messungen in THF, mit Ausnahme von **29b** und **29c** welche in

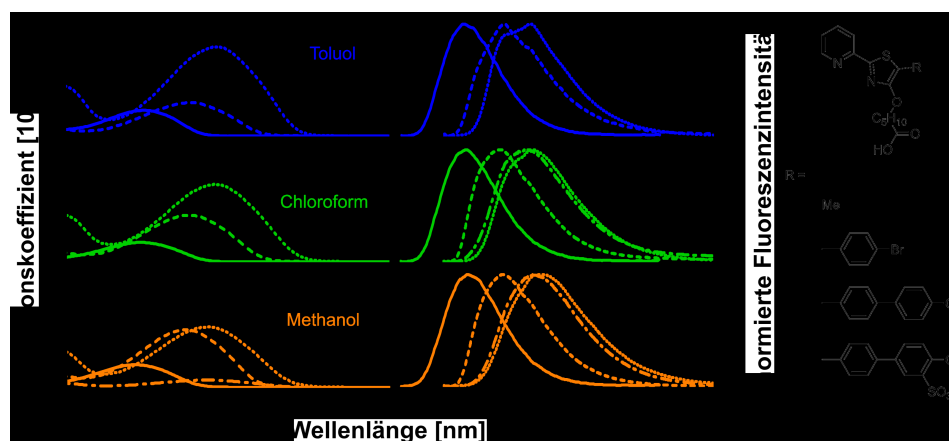


Abbildung 6.11: Absorptionsspektrum mit Extinktionskoeffizienten (links) und normierte Fluoreszenzspektren (rechts) von **29c**, **32c**, **34c** und **35c** in Toluol (blau), Chloroform (grün) und Methanol (orange).

Acetonitril gemessen wurden, durchgeführt und die erhaltenen Potenziale gegen Ferrocen kalibriert. Die sulfonierten Derivate **35** konnten aufgrund der geringen Löslichkeit nicht untersucht werden. Die Ergebnisse wurden nach den Chromophortypen (horizontale Einteilung) und der jeweiligen Erweiterungsstufe (vertikale Einteilung) sortiert und in Abbildung 6.12 dargestellt. Dabei ist auffallend, dass die Art des Chromophortyps (**A**, **B**, **C**) die grundsätzliche Form der CV-Kurven bestimmt und die Erweiterung des Chromophors nur einen geringen Einfluss besitzt.

Bei den beiden Aminothiazolen ist eine Oxidation bei ca. $E_{ox} = 0,3$ V und eine Reduktion bei ca. $E_{red} = -1,5$ V zu erkennen. Während die Reduktion irreversibel ist, scheint die Oxidation der typischen reversiblen Oxidation der *N,N*-Dimethylamino-gruppe zu entsprechen, die bereits in Kapitel 4 beschrieben wurde. Auffällig ist zudem, dass bei allen drei Bromphenyl-Deirvaten eine Reduktion bei ca. $E_{red} = -1,5$ V auftritt. In der Literatur sind elektrochemische Reduktionen von Halogenaromaten bereits untersucht[130, 131]. Die untersuchten Reaktionen von u.a. Bromtoluol- und Dibrombenzolderivaten deutet auf eine teilweise Spaltung der C-Br Bindung hin, welche die Irreversibilität erklärt. Die Potenziale hierfür liegen allerdings alle bei ca. $E_{red} = -(2,3-2,7)$ V und damit weit entfernt von den gefundenen $E_{red} = -1,5$ V. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht abschließend geklärt werden, woher die Reduktionswelle stammt.

Die Nitroderivate zeigen keine speziellen Oxidationen, abgesehen von der typischen destruktiven Oxidation des Thiazolgerüsts bei ca. $E_{ox} = 1$ V, welche bereits in Kapitel 3 beschrieben wurde. Zudem sind mehrere Reduktionswellen vorhanden, die den Nitrofunktionen zuzuordnen sind. In Kapitel 4 wurden bereits die Reduktionen der Push-Pull-Thiazole

11b und **15** untersucht, wobei für die alkyllische ω -Hexansäure **11b** eine reversible Reduktion der Nitrogruppe gefunden wurde. Ein ähnliches Verhalten zeigt das 5-Methyl-Thiazol der Nitroreihe **B** bei einem vergleichbaren Potenzial von $E_{red} = -1,73$ V (**11b**: $E = -1,72$ V). Sowohl das Bromphenylderivat **32b**, als auch das Methoxybiphenylderivat **34b** zeigen mehrere irreversible Reduktionssignale bei ca. $E_{red} = -1,4$ V, $-1,9$ V und $-2,4$ V. Von Vidláková wurde die elektrochemische Reduktion von unterscheidlichen Nitophenyl-gelabelten Nucleotidbasen untersucht, wobei speziell das Adenin- und das Cytosinderivat ein ähnliches Redoxverhalten besitzen.[109] Die Reduktion der irreversible Nitrogruppe führt zu der Bildung eines Hydroxylamins, welches um $\delta E = 0,4$ V verschoben rückoxidiert wird. Ebenso eine Reduktion mit oxidativer Rückreaktion, welche um ca. $\delta E = 0,5$ V verschoben ist, besitzen **32b** und **34b**. Die Erweiterung des π -Systems zu **34b** führt lediglich um eine Verschiebung der Reduktionswellen von ca. $\delta E = -0,3$ V und besitzt damit keinen signifikanten Einfluss auf das Redoxverhalten.

Die Pyridylthiazole **C** unterscheiden sich elektrochemisch nicht signifikant von denen aus Kapitel 3, sie besitzen alle die typische, irreversible Oxidation bei ca. $E_{ox} = 1$ V und die Reduktion der Pyridyleinheit bei ca. $E_{red} = -2,3$ V. Bei $E_{red} = -1,4$ V besitzen sie eine schwache Reduktionswelle, die mit wahrscheinlich durch die irreversible Oxidation hervorgerufen wird, wie bereits für **6** diskutiert wurde.

Zusammenfassend kann aus Untersuchungen der acht Derivate geschlussfolgert werden, dass die elektrochemischen Eigenschaften maßgeblich durch den Substituenten in 2-Position bestimmt werden. Die Aminoderivate zeigen eine reversible Oxidation, die Nitroderivate eine Folge von irreversiblen Reduktionen, mit Ausnahme des Methylderivates, und die Pyridylthiazole eine einzelne charakteristische Reduktion der Pyridineinheit.

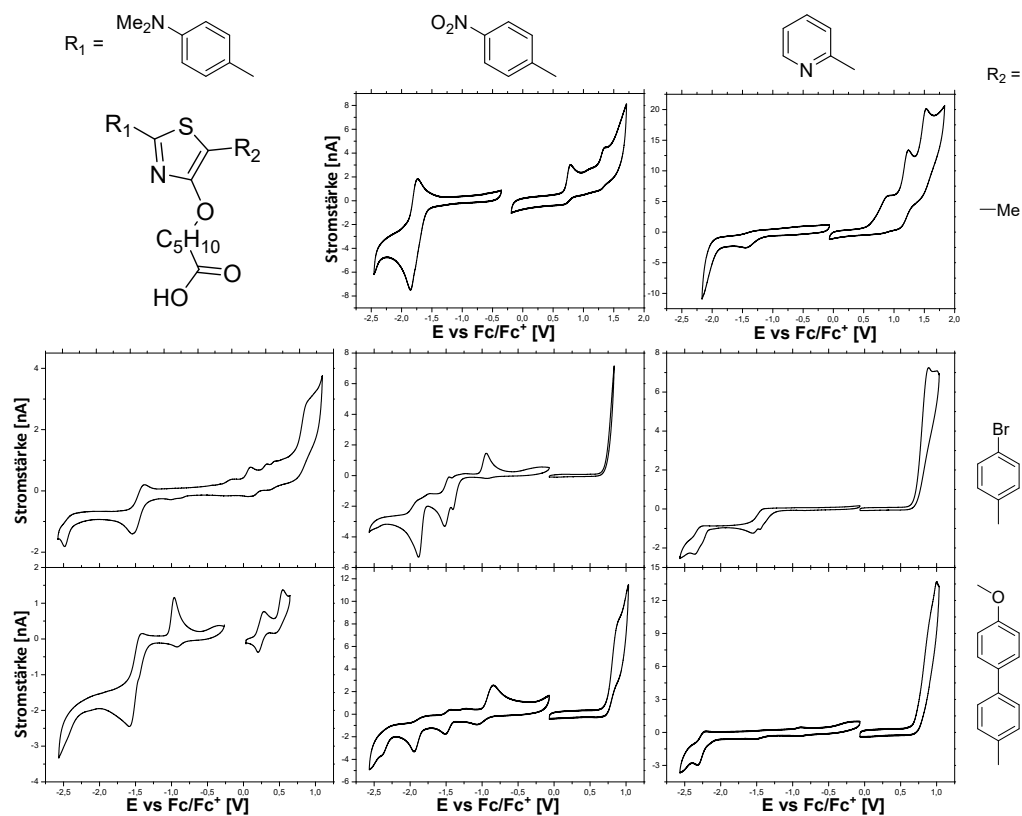


Abbildung 6.12: Cyclovoltammogramme der Aminothiazole **A**, Nitrothiazole **B** und Pyridylthiazole **C**. Die 5-Methyl-Thiazole wurden in Acetonitril gemessen, alle anderen Derivate in THF. Parameter: 0,1mM TBAPF₆ Lösung. Arbeitselektrode: glassy carbon, Gegenelektrode: Platin, Referenzelektrode: Ag/AgNO₃.

7.1 Zielstrukturen

Wie in Kapitel 6.2 beschrieben konnte in vorangegangenen Arbeiten[78] das Dimerisierungsprodukt **36** als Nebenprodukt einer *Stille*-Kupplung mittels Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden. Das besondere an diesem Derivat ist, dass alle Ringe nahezu planar vorliegen. Dies ist dahingehend besonders, da Biphenyle oft stark verdrillt zueinander vorliegen und eine elektronische Einkopplung oft nur bedingt gegeben ist. [132–135] Ausgedehnte planare System sind zudem interessant für Anwendungen in der organischen Elektronik, da sie im Festkörper leicht eine dicht gepackte Struktur einnehmen können. Geringe intermolekulare Abstände sind oft ein Indiz für starke π – π Wechselwirkungen, welche wiederum oft mit vorteilhaften Eigenschaften wie höhere elektrischer Leitfähigkeit[80, 136], Stabilität[137–139] oder Fluoreszenzeigenschaften[140, 141] einhergehen.

Durch die Homokupplung bedingt, besitzen die Thiazoldimere zwei 4-Hydroxygruppen und somit die Möglichkeit zwei Spacer mit hydrophile Kopfgruppen anzubringen, was zu interessanten neuen Anordnungen in den Langmuir-Filmen führen kann. Bisher ist nur die Dimerisierung des 2-Pyridylderivates bekannt. Im vorangegangenen Kapitel 6.2 konnten jedoch auch Nitrophenyl- und *N,N*-Dimethylaminophenyl-Thiazole erfolgreich in Kreuzkupplungen eingesetzt werden. Zusätzlich zum Pyridylderivat sollen die elektronenärmeren Nitrophenyl- und elektronenreicheren *N,N*-Dimethylaminophenyl substituierten Dimere synthetisiert und deren Einfluss auf ihre Struktur und Eigenschaften untersucht werden, um ein möglichst großes elektronisches Spektrum abzudecken.

In Abbildung 7.1 sind die Strukturen dargestellt. Bisher wurde die Dimerisierung jedoch

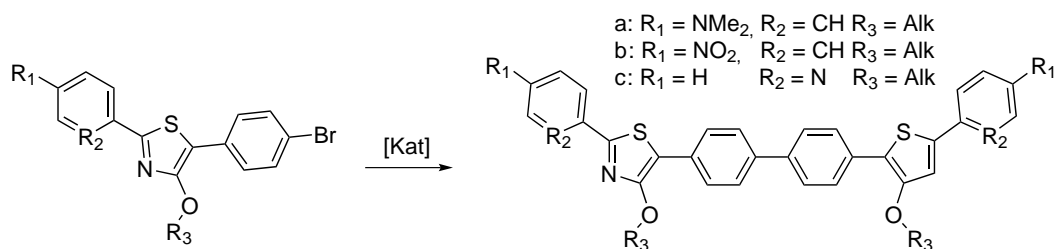


Abbildung 7.1: Allgemeiner Zugangsweg zu den Thiazoldimeren durch eine palladium-katalysierte Kreuzkupplung.

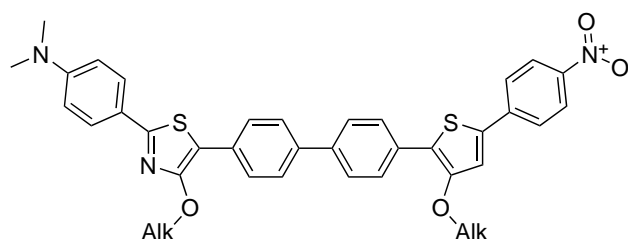


Abbildung 7.2: Struktur des gemischten Dimers mit 4-Nitrophenyl- und 4-*N,N*-Dimethylaminophenylrest an den Enden des Chromophors.

nur in sehr geringen Ausbeuten als Nebenprodukt beobachtet. Daher sollen zunächst einfache, nicht-funktionalisierte, Alkylether genutzt werden, um effektivere Reaktionsbedingungen zu finden. Anschließend sollen die ω -Hexansäuren dargestellt und charakterisiert werden.

Nachdem die Dimerisierung für alle drei Substituentenmuster erfolgreich durchgeführt wurde, ist als erweiterte Zielstellung ein gemischtes Dimer mit 4-Nitrophenyl- und 4-*N,N*-Dimethylaminophenylrest darzustellen. In Kapitel 4 und 6 wurden bereits Push-Pull-Systeme mit unterschiedlicher Donorstärke auf unterschiedlich lang ausgedehnten Chromophoren untersucht. Im Falle des gemischten Dimers entsteht dabei ein Donor-Akzeptor-System über sechs Aromaten, womit, unter Annahme einer planaren Struktur, sehr interessante photoni-schen Eigenschaften, wie z.B. sehr hohe Extinktionskoeffizienten und eine stark rotverschobene Emission zu erwarten sind. Die geplante Struktur ist in Abbildung 7.2 gezeigt.

7.2 Synthesen

Als Edukt kann das bereits im vorangegangenen Kapitel hergestellte **30** benutzt werden. Dieses soll im ersten Schritt unter den gleichen Bedingungen zu den Ethylethern **37** umgesetzt werden. Danach soll direkt die Dimerisierung durch eine palladiumkatalysierte Kreuz-

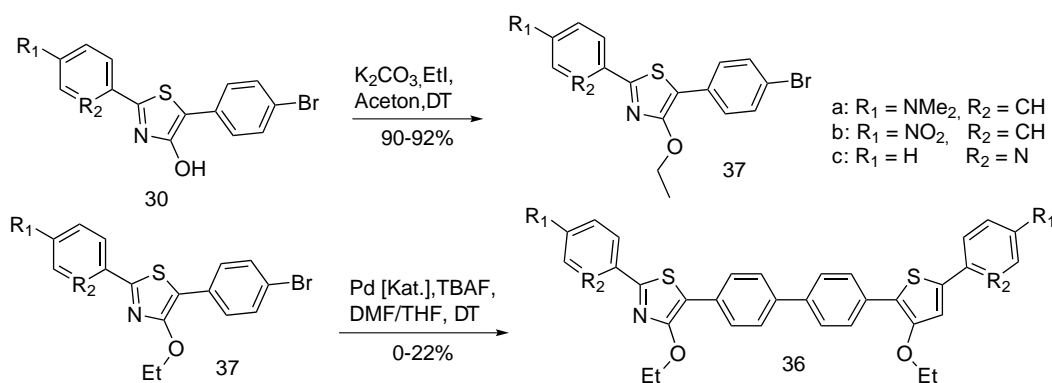


Abbildung 7.3: Synthesepfad zu den Ethylethern der Thiazoldimere **36** ausgehend von **30**.

kupplung erfolgen. Eine Dimerisierung, bzw. Homokupplung tritt häufig als Nebenreaktion verschiedener Arylierungsreaktionen, wie der *Stille*-Kupplung oder *Suzuki*-Kupplung, auf und soll üblicherweise durch die gewählten Reaktionsbedingungen unterdrückt werden. Es gibt jedoch auch Ansätze zur gezielten Synthese von Homoprodukten[142, 143]. *Seganish et al.* untersuchten die reduktive Dehalogenierung von Arylbromiden und -ioden mithilfe von Tetrabutylammoniumfluorid, um die symmetrischen Biarylverbindungen herzustellen[144]. Nach einer Optimierung der Reaktionsbedingungen konnten sie eine Vielzahl von Donor-, als auch Akzeptor-substituierten Homoprodukten darstellen. Der konkrete Synthesepfad der Ethylether ist in Abbildung 7.3 zu sehen.

Zunächst wurden die 4-Hydroxygruppen von **30** unter den Standardbedingungen mit Ethyliodid alkyliert. Die Reaktion und Aufarbeitung verliefen problemlos, sodass die Ether **37** in ausgezeichneten Ausbeuten bis zu 92% isoliert werden konnten. Für die nachfolgende Kreuzkupplungen wurden zunächst die Reaktionsbedingungen von *Seganish et al.* benutzt.[144] Hierbei ergaben sich jedoch etwas andere Ergebnisse. Bei der Nutzung von DMF als Lösungsmittel konnten mittels DC-Kontrolle zahlreiche Nebenprodukte, unter anderem das dehalogenierte Edukt, beobachtet werden. Ein Wechsel des Katalysators zu Palladiumacetat führte nur zu einer erhöhten Bildung des dehalogenierten Edukts. Es konnte kein gewünschtes Dimerisierungsprodukt per DC nachgewiesen werden. Daher wurde der Katalysator zurück zu $\text{Pd}(\text{dba})_2$ und das Lösungsmittel zu THF gewechselt. Diese Reaktionsbedingungen führten zu weniger Nebenprodukten, was die Aufarbeitung erleichterte. Die Ethylether **36** der Thiazoldimere konnten so in Ausbeuten bis zu 22% erhalten werden. Aus der Reaktion erhält man die Farbstoffe als gelbe (**36a**, **36c**), bzw. orange-rote (**36b**) Pulver, ähnlich den Verbindungen **34**. Von allen drei Substanzen konnten zusätzlich Einkristalle, welche der Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich sind, gewonnen werden. Die Untersuchungen der Kristallstrukturen sind in Kapitel 7.3 zu finden.

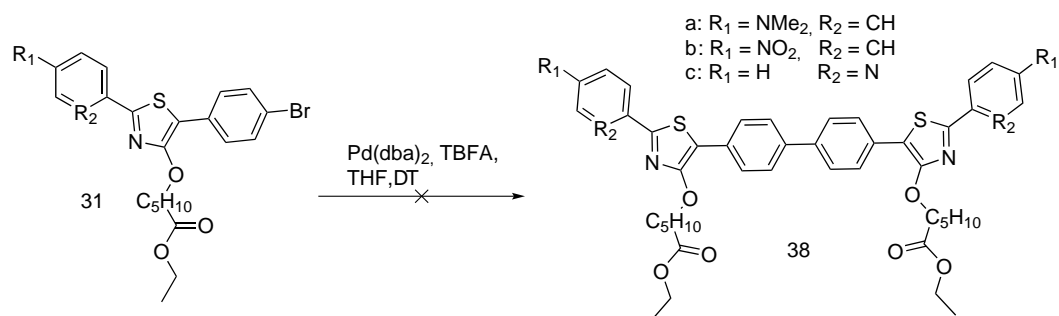


Abbildung 7.4: Kreuzkupplung zu den ω -Hexansäureestern **38** der Thiazoldimere

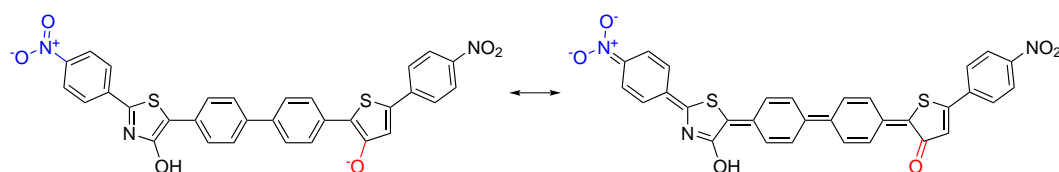


Abbildung 7.5: Mesomeriegleichgewicht der deprotonierten Form von **42**.

Trotz der verhältnismäßig geringen Ausbeuten sollten im nächsten Schritt die Thiazole **31** dimerisiert werden, um zwei amphiphile Gruppen in die Strukturen einzubauen. Wie in Abbildung 7.4 dargestellt, konnte unter den getesteten Bedingungen kein Umsatz zu den Dimeren **38** festgestellt werden, stattdessen fand eine Verseifung der Esterfunktion von **31** statt. Der größte Anteil an Edukt setzte sich jedoch gar nicht um. Der Unterschied zur geglückten Struktur **37** liegt nur in der zusätzlichen Esterfunktion, die scheinbar von der Kreuzkupplung nicht toleriert wird. Der unvollständige Umsatz während der Reaktion spricht für eine Deaktivierung des Katalysators, welche eventuell durch den Ester, bzw. die freie Carbonsäure hervorgerufen werden kann. Trotz weiterer Variation der Reaktionsparameter konnte die ω -Hexansäurefunktion nicht in die Dimerstruktur eingebaut werden.

Da alle drei Ethylether **36a-c** erfolgreich dargestellt werden konnten, sollte jetzt die Kupplung zum Ethylether **39** des gemischten Dimers getestet werden. Hierfür wurden **37a** und **37b** unter den gleichen Kupplungsbedingungen zur Reaktion gebracht. Während des Reaktionsverlaufs wurden sehr viele Nebenprodukte mittels DC beobachtet, unter anderem die Homoprodukte **36a** und **36b**. Es konnte jedoch kein Produkt beobachtet werden, welches die erwarteten Eigenschaften bezüglich Farbigkeit und Emission erfüllt. Eine Analyse des Reaktionsgemisches mittels Massenspektrometrie zeigte ebenfalls keinen Molpeak. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass entweder die Dimerisierung nur in sehr geringem Umfang stattfand, wobei die Eigenschaften nicht den erwarteten entsprachen, oder aber das katalytische System nicht für eine unsymmetrische Kupplung geeignet ist.

Um dennoch den Einfluss eines Push-Pull-Systems auf ein solches Dimer zu untersuchen, könnte ein unverethertes Derivat **42** des Nitrodimers benutzt werden. Die angestrebte Struktur ist in Abbildung 7.5 abgebildet. Im deprotonierten Zustand von **42** kann eine chinoides System ausgehend von einem Alkoholatanion bis zur gegenüberliegenden Nitrogruppe formuliert werden. Im Fall eines einfachen Thiazols mit einem 5-(4-Nitrophenyl)-Substituenten ist bereits eine tiefblaue Farbigkeit mit Absorptionsmaximum von 610 nm für das Anion beschrieben[49]. Dies wird durch den starken Push-Pull-Charakter des Phenolat-Nitro-Systems erklärt. Im Falle des Dimeranions **42**[−] ist demnach ein sehr interessantes Absorptionsverhalten zu erwarten.

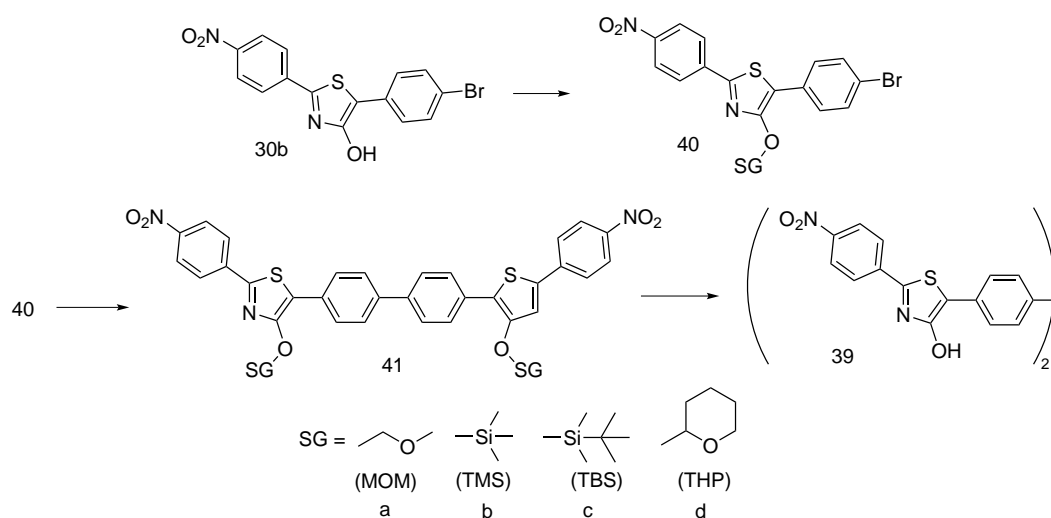


Abbildung 7.6: Syntheseplan zum unveretherten Nitrodimer **42**.

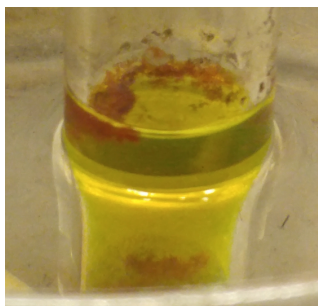
Die Vorgehensweise ist in Abbildung 7.6 abgebildet. Zuerst soll eine Schutzgruppe an der Hydroxygruppe von **30b** angebracht werden. Die Art der gewählten Schutzgruppe richtet sich dabei nach den Bedingungen der nachfolgenden Kreuzkupplung. Die gewählte Schutzgruppe muss dementsprechend basenstabil sein. Zudem soll eine Beständigkeit gegenüber des Palladiumkatalysators vorliegen. Da die Zielstruktur zwei Nitrogruppen enthält, dürfen die Schutzgruppen nicht nur durch Hydrierung spaltbar sein. Es wurden mit dem MOM-Ether, zwei verschiedenen Silylethern und einem THP-Acetal drei verschiedene Stoffklassen gewählt, um die eine große Bandbreite an Schutzgruppen zu testen.

Die MOM-Schutzgruppe wird als sehr basenstabil und resistent gegen viele Reaktionsbedingungen beschrieben. Sie wurde nach der Vorschrift von *Peng et al.* mit Chlormethylmethylether an **30b** angebracht[145]. Die Reaktion verlief dabei wie die meisten bisherigen Veretherungen. Das MOM geschützte Thiazol **40a** konnte somit in guten Ausbeuten erhalten werden. Als nächstes sollten mit der TMS- und TBS-Schutzgruppe zwei Silylether

dargestellt werden. TMS und TBS lassen sich selektiv durch Fluoridzugabe spalten, wodurch nur sehr milde Bedingungen notwendig sind.[146] Die Synthese von verschiedenen Silylethern der 4-Hydroxythiazole zur Fluoriddetektion wurde bereits von *Calderón-Ortiz* untersucht[65]. Hierbei wurde Imidazol als Hilfsbase zur Einführung der Etherfunktion genutzt. Wichtig hierbei war der strikte Ausschluss von Wasser, da ansonsten die Silylchloride hydrolysiert werden, was die Aufarbeitung erschwert und somit die Ausbeute senkt. Der TBS-Silylether konnte so in ausgezeichneten Ausbeuten bis zu 96% synthetisiert werden. Der TMS-Ether ist wesentlich labiler gegenüber Feuchtigkeit oder pH-Schwankungen, wodurch hier nur mäßige Ausbeuten erhalten werden. Zuletzt sollte die Schützung mittels THP-Acetal erprobt werden. Hierfür wurde **30b** mit DHP unter saurer Katalyse, wie in der Literatur beschrieben umgesetzt[147], und der THP-Ether konnte in mäßigen Ausbeuten erhalten werden.

Im nächsten Schritt sollen die geschützten Thiazole **40** dimerisiert werden. Zunächst wurde das MOM-geschützte Derivat **40a** getestet. Hierbei konnte kein Umsatz des Eduktes festgestellt werden. Durch einen Zusatz von Kaliumcarbonat wurde der pH-Wert im basischen Milieu gehalten, wodurch keine Verbesserung erreicht werden konnte. Einen Wechsel des Katalysators zu Palladiumacetat führt zur Spaltung des Ethers, ohne dass ein Umsatz zum Homoprodukt beobachtet wurde. Da die Kupplung mit dem MOM-Ether nicht erfolgreich verlief, wurden als nächstes die Silylether **40b** und **40c** getestet. **40b** ist so labil, dass bereits eine Etherspaltung bei der Zusammengabe der Edukte zu beobachten war. Das TBS geschützte **40c** ist als wesentlich basenstabiler beschrieben, allerdings sehr empfindlich gegenüber Fluoridionen, weshalb der Co-Katalysator von TBAF zu TBABr gewechselt wurde. Hierfür sind ebenfalls Dimerisierungsreaktionen von Arylhalogeniden beschrieben[ref]. Während der Reaktion trat langsam eine Blau-Grünfärbung der Lösung auf, was mit der Bildung des Anions von **30b** erklärbar ist. Mittels NMR und MS konnte das unveretherte **30b** nachgewiesen werden. Um die Stabilität des TBS-Ethers zu überprüfen wurde die Reaktion ohne Zugabe des Palladiumkatalysators wiederholt. Hierbei trat ebenso die Silylsplaltung auf, sodass das Derivat **40c** ebenfalls zur Kreuzkupplung ungeeignet ist. Zuletzt wurde das THP-Acetal **40d** zur Reaktion gebracht. Durch eine Reaktionskontrolle konnten ausschließlich mehrere Nebenprodukte nachgewiesen werden.

Zusammenfassend konnte die Synthese von den Ethylethern aller drei Dimere **36** erfolgreich durchgeführt werden. Die analoge Reaktion der Hexansaure substituierten **38** und des gemischten Dimers **39** war hingegen nicht möglich. Desweiteren konnte das Nitrothiazol **30b** mit vier verschiedenen Schutzgruppen, einem Ether, zwei Silylethern und einem Acetal, ausgestattet werden. In allen Fälle gelang die Dimerisierung nicht. Da die drei Grundstrukturen erfolgreich synthetisiert werden konnten, sollen in den folgenden Kapitel der



*Abbildung 7.7: Kristallisation des Aminodimers **36a** aus einer Methanol/DMC Mischung im Überdruck.*

Einfluss des Substituentenmusters auf die Struktur und grundlegenden photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden.

7.3 Strukturen

Von den drei Derivaten **36a,b,c** konnten Einkristalle erhalten werden, welche für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Für das Pyridylthiazol **36c** wurde eine konzentrierte Lösung in Chloroform hergestellt und langsam verdampft. Die Einkristalle wurden in Form von gelben Nadeln erhalten. Zur Kristallisation des Aminoderivates **36a** und des Nitroderivates **36b** wurde eine kleine Menge des reinen, amorphen Thiazols in ein schmales, verschließbares Druckgefäß gegeben und in Dichlormethan/Methanol suspendiert. Das Gemisch wurde dicht verschlossen und auf 90°C (über der Siedetemperatur des Lösungsmittelgemisches) erhitzt. Aus dieser Lösung im Überdruck konnten orange (**36a**), bzw. tiefrote Kristalle (**36b**) gewonnen werden (siehe Abbildung 7.7).

Zuerst wurde die Struktur von **36c** untersucht. Sie ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Alle Ringe befinden sich in einer Ebene. Die Ringe im Zentrum des Moleküls, die einer Biphenylbindung am ähnlichsten sind, besitzen eine Torsionswinkel von 180° und somit keinerlei Verdrillung, welche sonst in Biphenylverbindungen charakteristisch ist[148, 149]. Auch die restlichen Torsionswinkel sind mit 3,3° und 6,7° sehr klein, weshalb die Struktur als pseudoplanar beschrieben werden darf. Jedes Molekül zeigt π - π -Wechselwirkungen zu vier umgebenden Molekülen. Jeweils zwei der Moleküle überlappen zur Hälfte mit den beiden Thiazolringen übereinander, wodurch eine treppenartige Anordnung entsteht. Die anderen beiden Moleküle sind zur Hälfte versetzt in den Leerstellen platziert. Die intermolekularen Abstände bewegen dabei im Bereich von 3,338-3,377 Å, womit klar von π - π -Wechselwirkungen auszugehen ist. Die Moleküle sind gleichmäßig in jeweiligen Schichten angeordnet, wobei der Abstand zwischen den Schichten 3,435 Å beträgt. Im Kristall ist

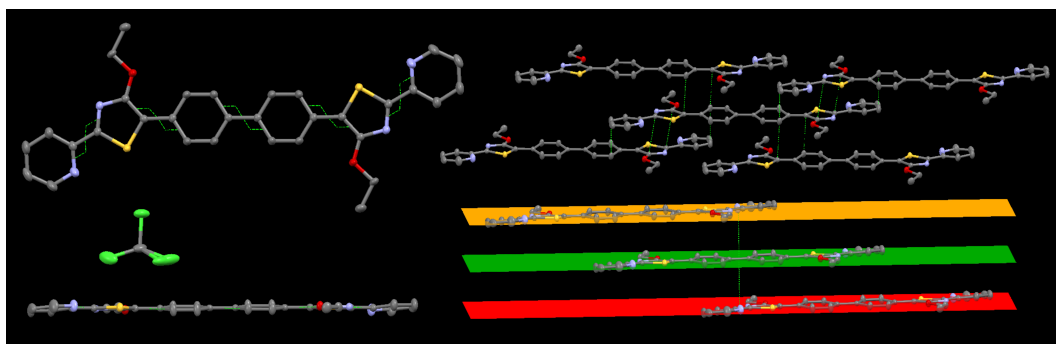


Abbildung 7.8: Darstellung der Struktur von **36c** im Kristall, links: Molekülstruktur mit Torsionswinkeln [°] vom Blickwinkel innerhalb und senkrecht zur Molekülebene, rechts: Darstellung der π - π -Wechselwirkungen mit Abständen [Å] zwischen den benachbarten Molekülen.

pro **36c** Molekül ein Chloroform-Molekül vorhanden, welches eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zu zwei Wasserstoff-Atomen an einem der zentralen Phenylringe ausbildet, jedoch keine Verbrückung oder sonstigen Einfluss auf die Struktur zeigt.

Beim Aminodimer **36a**, welches in Abbildung 7.9 gezeigt ist, verhält sich die Struktur ähnlich der von **36c**. Der Torsionswinkel der Biphenyleinheit sind wieder 180° , womit diese perfekt in einer Ebene liegen. Die Torsionswinkel zwischen den restlichen Aromaten liegen allerdings im Bereich von 10 - 15° , und sind somit nicht planar, bzw. pseudoplanar. Betrachtet man jedoch das Molekül aus der Ebene der Biphenyleinheit, sieht man, dass die restlichen Aromaten nur eine sehr geringe Drehung um jeweilige Verbindungsachse zeigen. Stattdessen sind die Aromaten, beginnend mit den Thiazolringen innerhalb der Biphenylebene leicht abgeknickt, wodurch eine S-förmige Struktur entsteht. Die Moleküle sind stufenartig angeordnet, wobei ein Molekül jeweils mit dem Alkylether des vorherigen Moleküls überlappt, jedoch nicht mit dem π -System. Ober- und unterhalb jeder Stufe ist ein um 90° gedrehtes Molekül angeordnet, welches mit der *N,N*-Dimethylaminogruppe gerade über der Biphenyleinheit steht, wodurch eine CH - π -Wechselwirkung ermöglicht wird. Desweiteren sind jeweils zwei *N,N*-Dimethylaminophenylringe überlagert, jedoch mit einem Abstand von ca. $3,8$ Å, weshalb hier nur sehr schwache Wechselwirkungen zu erwarten sind. Alle Abstände liegen mit $3,6$ - $3,8$ Å (C - C Abstand), bzw. $2,8$ Å (C - H Abstand) im typischen Bereich von CH - π -Wechselwirkungen.

Als Drittes ist die Struktur und Anordnung von **36b** in Abbildung 7.10 dargestellt. Während bei beiden vorherigen Molekülen eine Punktsymmetrie ausgehend von der Biphenylbindung vorhanden ist, sind beim Nitrodimer alle Aromaten individuell verdreht. Der Torsionswinkel der Biphenyleinheit beträgt $20,9^\circ$, alle anderen Diederwinkel befinden sich im

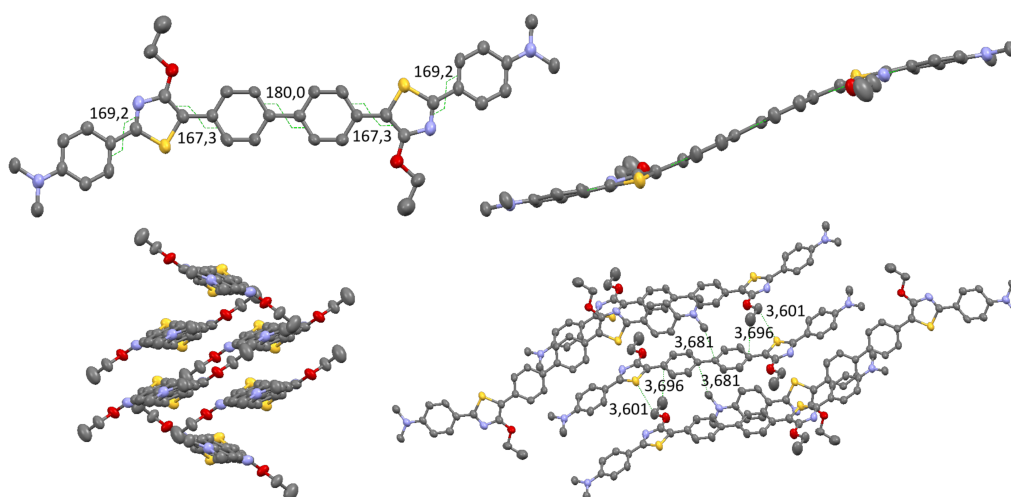


Abbildung 7.9: Darstellung der Struktur von **36a** im Kristall, oben: Molekülstruktur mit Torsionswinkeln [°] vom Blickwinkel innerhalb und senkrecht zur Molekülebene, unten: Darstellung der Packung mit Abständen [Å] zwischen den benachbarten Molekülen.

Bereich von 0,1-19°. Es sind jeweils zwei Moleküle so übereinander angeordnet, dass sich die Verdrehungen ausgleichen und so einen gleichmäßig Abstand zueinander einnehmen. Nichtsdestotrotz sind alle Moleküle in einer klaren Schichtstruktur angeordnet. Die Aromaten überlappen jeweils zur Hälfte mit den darunter, bzw. darüber Liegenden, womit sich die klassische off-centre parallel stacking-Struktur ergibt. Diese sehr geringen, alternierenden Abstände von 3,21 und 3,34 Å zwischen den Schichten deuten auf relativ starke π - π -Wechselwirkungen hin. Insgesamt bildet sich so eine sehr dicht gepackte Schichtstruktur.

In Abbildung 7.11 in Verbindung mit Tabelle 7.1 sind alle wichtigen Bindungslängen und Torsionswinkel der Derivate **36** zusammengefasst. Vergleicht man **36a** mit **36c**, so treten größere Torsionswinkel auch mit größeren Bindungslängen auf. Dies ist dahingehend interessant, da üblicherweise aufgrund von sterischen Effekten der Wasserstoffatome große Torsionen begünstigt sind und damit kleinere Bindungslängen folgen. Bei den Dimeren hingegen scheint auch die elektronische Struktur einen wichtigen Einfluss zu haben. So gleichen sich die Bindungslängen der beiden Akzeptor substituierten Moleküle **36b** und **36c** mehr, als denen des Donor substituierten **36a**. Ausnahmen hierbei sind die kürzeren Bindung A-B und E-F von **36c**, welche mit der *o*-Substitution des Pyridinrings zu erklären ist. Alle restlichen Daten der Kristallstrukturanalysen befinden sich im Anhang III.

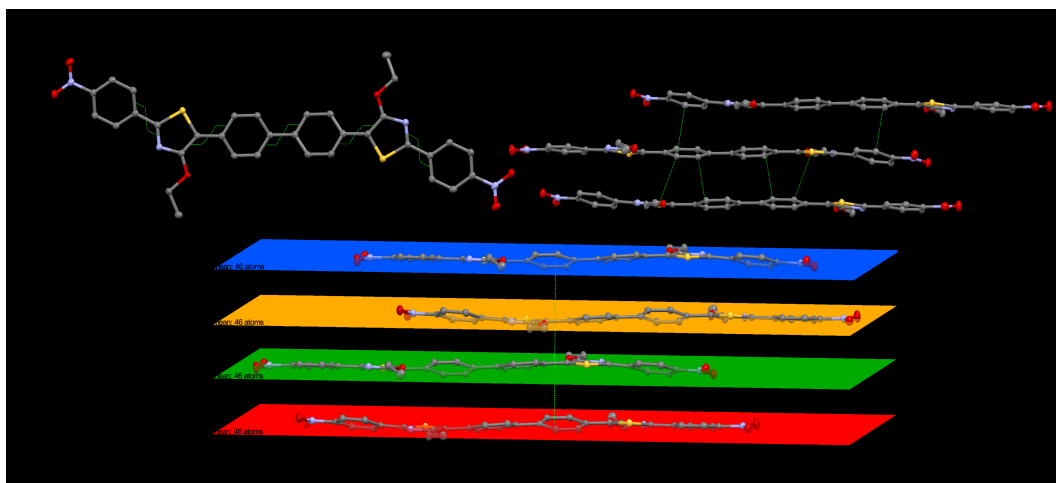


Abbildung 7.10: Darstellung der Struktur von **36b** im Kristall, oben links: Molekülstruktur mit Torsionswinkeln [°] rechts und unten: Darstellung der Packung mit Abständen [Å] zwischen Schichten.

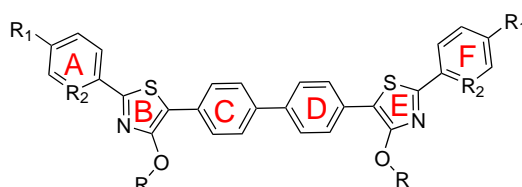


Abbildung 7.11: Benennung der Aromaten der Dimere **36**.

Tabelle 7.1: Übersicht über die Bindungslängen und Torsionswinkel der Dimere **36**.

Derivat	Aromaten	36a	36b	36c
Torsionswinkel [°]	A-B	10,8	13,9	3,3
	B-C	12,7	6,8	6,7
	C-D	0	21,0	0
	D-E	12,7	19,0	6,7
	E-F	10,8	0,1	3,3
Bindungslängen [Å]	A-B	1,467	1,470	1,462
	B-C	1,470	1,462	1,458
	C-D	1,505	1,485	1,484
	D-E	1,470	1,463	1,458
	E-F	1,467	1,468	1,462

Zusammenfassend bilden alle drei Derivate unterschiedliche Strukturen aus. Während

36b und **36c** parallele Schichten ausbilden, ist **36a** durch seine *CH- π* -Wechselwirkung in einer zick-zack förmigen Struktur angeordnet. Alle Derivate haben jedoch sehr geringe intermolekulare Abstände gemeinsam, sodass diese gute Kandidaten für eine Anwendung in der organischen Halbleitertechnik darstellen.

7.4 Eigenschaften in Lösung

Nachdem die Strukturen der drei Thiazoldimere im Festkörper untersucht wurden, soll als nächstes die Charakterisierung in Lösung vorgenommen werden. Hierfür wurden die UV-vis-Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren in Methanol aufgenommen. Die Resultate sind in Abbildung 7.12 dargestellt. Die Absorptionen folgen dem gleichen Trend, der schon in Kapitel 6 beschrieben wurde; das Pyridylderivat **36c** hat mit 407 nm die hypsochromste Absorptionsbande, gefolgt vom Aminodimer **36a** mit 422 nm und dem Nitrodimer **36b** mit 453 nm. Dabei besitzt das Aminoderivat die schmalste und das Nitroderivat die breiteste Bandenform. Alle Derivate besitzen hohe Extinktionskoeffizienten im Bereich von $44\text{--}55 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man diese mit denen der „Monomere“, der 5-Bromphenylthiazole **32** (siehe Tabelle 6.1), so haben sich die Werte für das Pyridyl- und das Nitroderivat von ca. $\epsilon = 24.000$ und 27.000 auf 52.000 und 44.000 fast verdoppelt. Für das Aminoderivat steigen diese von ca. $\epsilon = 44.000$ auf 55.000 an. Sie liegen damit im Bereich der Methoxybiphenyl substituierten Push-Pull-Thiazole **34**, ohne ein entsprechendes Donor-Akzeptor-System zu besitzen.

36c zeigt im Fluoreszenzspektrum eine einzelne Emissionsbande bei 472 nm mit einem Stokes-Shift von $\nu_{St} = 3383 \text{ cm}^{-1}$. Leicht bathochrom verschoben dazu emittiert das Aminoderivat **36a** bei 485 nm mit einer Schulter bei ca. 510 nm. Der Stokes-Shift liegt mit $\nu_{St} = 3078 \text{ cm}^{-1}$ in einem dazu vergleichbaren Bereich. Das Nitrodimer **36b** besitzt eine breites Fluoreszenzsignal bei ca. 560 nm. Im Gegensatz zu allen anderen Thiazolen bisher besitzt die Fluoreszenzbande keine Glockenform, sondern steigt relativ steil an, bildet dann im Maximum ein Plateau aus und fällt danach steil ab. Das Plateau sieht zudem so aus, als ob es aus einer Überlagerung von mindestens zwei breiten Fluoreszenzbanden (560 nm, 585 nm) besteht. Der Stokes-Shift, bezogen auf das erste Maximum des Plateaus, ist mit $\nu_{St} = 4196 \text{ cm}^{-1}$ etwas größer als bei den anderen beiden Dimeren. Besonders ist hierbei, dass alle Nitrothiazole **B** aus Kapitel 6 in Methanol eine stark hypsochrom verschobene Fluoreszenzbande mit geringen Stokes-Shifts von $\nu_{St} = 2108 \text{ cm}^{-1}$ bis 2813 cm^{-1} besitzen. Die planare, bzw. pseudoplanare Struktur der Biphenyleinheit der Dimere scheint somit eine effektive Verbindung, bzw. Erweiterung der π -Systeme zu ermöglichen, woraus sich die bathochromen Verschiebungen der Absorption und Emission ergeben.

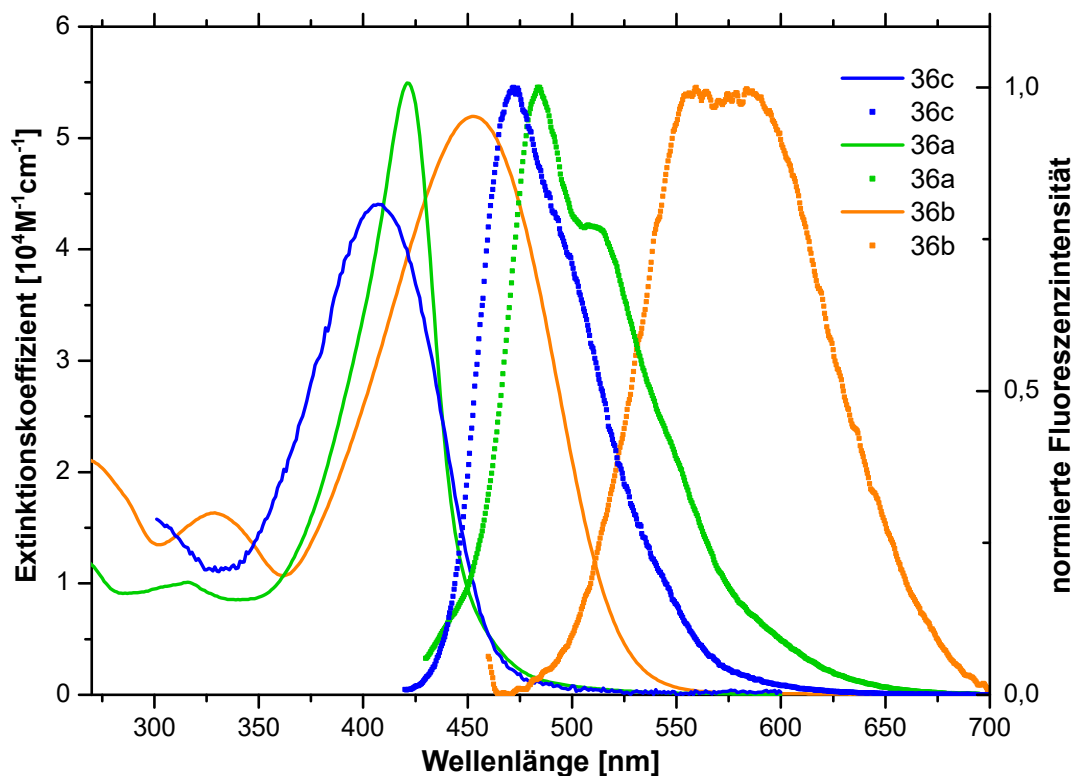


Abbildung 7.12: Absorptionsspektren mit Extinktionskoeffizienten (durchgezogen) und normierte Fluoreszenzspektren (gepunktet) des Amino- **36a**, Nitro- **36b**, und Pyridyldimers **36c** in Methanol.

Nachdem die Synthese des gemischten Dimers nicht erfolgreich abgeschlossen werden konnte, soll im Folgenden das Protonierungsverhalten des Aminoderivates **36a** untersucht werden. **36a** ist mit zwei terminalen Aminogruppen ausgestattet, wodurch ein D- π -D System über alle sechs Aromaten entsteht. Wird nun selektiv nur eine der beiden Aminogruppen protoniert, verwandelt sich diese zu einer Ammoniumgruppe, einer mit der Nitrogruppe vergleichbar starken Akzeptorfunktion[150, 151]. Somit wird zugleich das D- π -D System in ein D- π -A System überführt. In Abbildung 7.13 sind die Ergebnisse einer UV-vis- und Fluoreszenztitration einer Lösung von **36a** in Methanol mit TFA dargestellt. Im Absorptionsspektrum ist zunächst nur ein Abfall der Intensität des Signals zu beobachten. Ab 10 μ L TFA beginnt eine zweite Bande bei 466 nm zu wachsen. Mit steigender Zugabe sinkt weiter die Intensität der ehemaligen Hauptbande bei 422 nm, bis sie ab 25 μ L TFA nur noch eine Flanke der neuen Absorptionen ist. Mit weiterer Zugabe von TFA entstehen schließlich drei Banden (438 nm, 461 nm, 483 nm) wobei die Intensität weiter sinkt und zwischen 50-60% der ursprünglichen Intensität langsam stagniert. Da prinzipiell auch die zweite Ami-

nogruppe protoniert werden kann, sind mindestens drei Spezies zu erwarten, welche die zusätzlichen Banden erklären können. Im Emissionsspektrum sinkt mit fortschreitender TFA Zugabe die Fluoreszenzintensität und es ist ein schwacher, hypsochromer Shift zu sehen. Dabei verlagert sich das Verhältnis der Hauptbande bei 485 nm langsam zugunsten der Schulter bei ca. 510 nm. Es bildet sich eine sehr breite aber wesentlich schwächere Bande ohne vibronische Struktur aus. Die sinkende Intensität der Bande korreliert dabei mit der im Absorptionsspektrum verschwindenden Hauptbande bei 422 nm. Es ist daher zu erwarten, dass die protonierten Spezies $\mathbf{36aH}^+$, falls sie fluoreszent ist, nur eine sehr geringe Emissionsintensität besitzt. Die zusätzlichen Banden der Absorption können daher nicht im Fluoreszenzspektrum beobachtet werden, bzw. bilden die breite Bande ohne Struktur.

Dieses Experiment wurde ebenso für das Pyridylderivat **36c** durchgeführt, um die unterschiedlich starke Akzeptorwirkung näher zu untersuchen. Die Spektren der Titration sind in Abbildung 7.14 dargestellt. Wie zuvor bei **36a** sinkt zunächst die Intensität der Hauptabsorption bis zu einer Zugabe von 9 μL TFA. Dabei wird die auslaufende Flanke immer breiter, was auf die Bildung einer zweiten Spezies hindeutet. Bei einer Zugabe von 20 μL TFA ändert sich sprunghaft das Spektrum; die Bande bei 407 nm ist nahezu verschwunden und es ist eine neue Bande bei ca. 465 nm entstanden. Mit weiterer Zugabe verändert sich die Form des Spektrum nicht weiter und die neu entstandene Bande wird schwach bathochrom zu 473 nm verschoben. Der wesentlich sprunghaftere Charakter der Protonierung ist mit der erheblich schwächeren Basizität des Pyridylstickstoffs im Vergleich zur Aminogruppe zu erklären. Da die weitere Zugabe auch keine Veränderung des Spektrum hervorruft, ist zudem davon auszugehen, dass nur zwei Spezies im Gleichgewicht stehen, die Neutralform **36c** und die zweifach protonierte Form $\mathbf{36cH}_2^{2+}$.

Die Ergebnisse der Fluoreszenztitration gleichen denen der Absorptionsspektren. Zunächst sinkt die Intensität der Bande bei 472 nm mit steigender Zugabe von TFA. Dabei verschiebt sich das Intensitätsmaximum zu einer zweiten Bande bei ca. 513 nm, bis bei 9 μL TFA ein Plateau entsteht. Danach kommt es zu einer sprunghaften Veränderung der Banden, bei dem das anfängliche Signal vollständig verschwindet und dafür eine stark bathochrom verschobene Bande bei 535 nm entsteht. Eine weitere Zugabe verändert weder die Bandenlage, noch die Intensität weiterführend. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den UV-vis-Messungen mit einen relativ scharfen Umschlagspunkt zum zweifach protonierten $\mathbf{36cH}_2^{2+}$. Desweiteren besteht die Möglichkeit, dass das zweite Signal bei 513 nm von der einfach protonierte Spezies erzeugt wird. Diese würde dann jedoch keine Veränderung im Absorptionsverhalten hervorrufen, was in Anbetracht der Untersuchungen aus Kapitel 3 nicht wahrscheinlich ist. Eine Zusammenfassung aller spektroskopischen Resultate ist in Tabelle 7.2 zu finden.

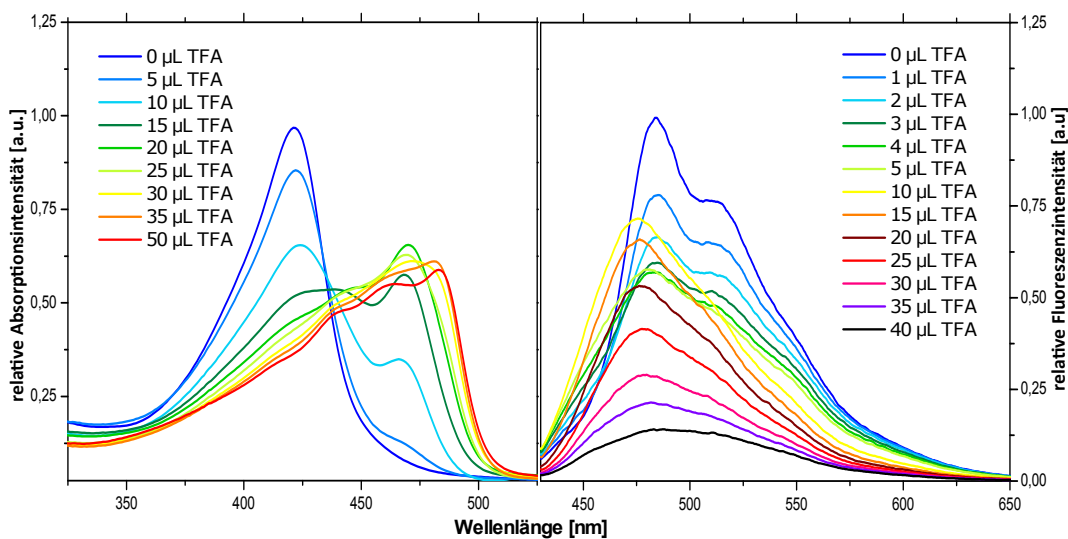


Abbildung 7.13: UV-vis- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von **36a** mit schrittweiser Zugabe von TFA in Methanol.

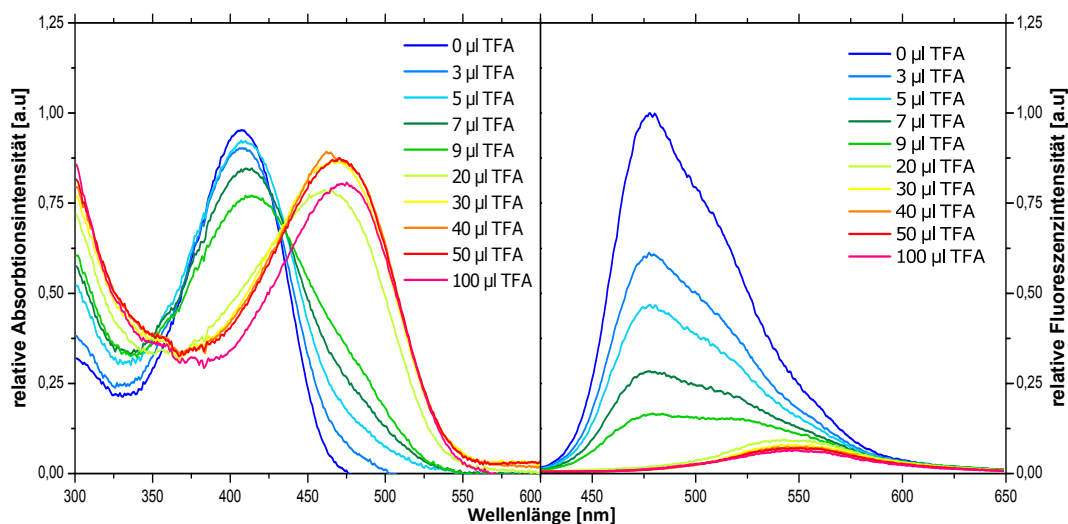


Abbildung 7.14: UV-vis- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von **36c** mit schrittweiser Zugabe von TFA in Methanol.

Tabelle 7.2: Übersicht der spektroskopischen Ergebnisse der Thiazoldimere **36** und deren protonierten Formen.

	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{Ex} [nm]	λ_{Em} [nm]	ν_{St} [cm ⁻¹]
36a	54.900	422	485	3078
36aH⁺	/	483	510	1096
36b	51.900	453	559/584	4196
36c	44.100	407	472	3383
36cH²⁺	/	473	513/535	1648/2450

Zusammenfassend zeigen die Thiazoldimere **36** eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden im Vergleich zu deren Monomeren **32**. Die Extinktionskoeffizienten steigen erheblich an in einen Bereich von $44\text{--}55 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, womit sie in der Region anderer Push-Pull-Thiazole liegen. Eine Protonierung ist für **36a** und **36c** möglich, wobei nur **36c** einen klaren Umschlagspunkt mit zwei definierten Spezies zeigt.

KAPITEL 8

MORPHOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN DER THIAZOLE

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Synthese und Charakterisierung der Thiazole in Lösung diskutiert. Die hergestellten Farbstoffe sollen zudem in der LB-Technik angewandt werden, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bezüglich der Morphologie der Thiazole im Festkörper aufzustellen. In Kooperation mit *Hupfer* wurden durch diesen umfangreiche Untersuchungen der LB-Eigenschaften, als auch der Morphologie der abgeschiedenen LB-Filme der meisten Thiazole dieser Arbeit vorgenommen. An dieser Stelle soll nun die Vorgehensweise und erste Erkenntnisse dieser Untersuchungen exemplarisch beschrieben werden.

Als erstes sollen die Arbeiten zu **3** vorgestellt werden. In Abbildung 8.1 sind die LB-Isothermen von **3a**, **3b**, und **3c**, zusammen mit möglichen molekularen Anordnungen, die dem Platzbedarf des jeweiligen Isothermenabschnittes entsprechen, dargestellt. Es ist der Oberflächendruck Π auf dem LB-Trog gegen den durchschnittlichen Platzbedarf des Amphiphils A aufgetragen. Die Kurve von **3a** verläuft flach über den Nullpunkt und zeigt keine signifikante Veränderung während der Kompression. Dieses Verhalten tritt dann auf, wenn das entsprechende Amphiphil zu gut wasserlöslich ist und sich während der Komprimierung in der wässrigen Subphase löst.

Bei **3b** hingegen beginnt die Isotherme im Bereich von 30-40 Å steil anzusteigen, was auf die Bildung einer festen Phase hindeutet. Unter der Annahme, dass während der Komprimierung eine einheitliche, monomolekulare Langmuir-Schicht gebildet wird, kann durch Interpolation des linear ansteigenden Bereichs der Achsenabschnitt A_0 bestimmt werden, aus dem eine molekulare Anordnung abgeleitet werden kann. Der A_0 -Wert für **3b** ist mit

18 \AA^2 sehr klein, woraus geschlossen werden kann, dass nur ein kleiner Teil des Moleküls mit der Wasseroberfläche direkt interagiert. In Abbildung 8.1 sind die näherungsweise bestimmten Maße von **3b** visualisiert. Multipliziert man den *Van-der-Waals*-Durchmesser der breitesten Stelle des Thiazols, des Schwefelatoms, mit der Länge des Chromophors (y-Achse in Abbildung 8.1), so erhält man $A = 2,6 \text{ \AA} \times 7,4 \text{ \AA} = 19,24 \text{ \AA}^2$. Da diese Fläche sehr gut mit dem bestimmten Wert von $A_0 = 18 \text{ \AA}^2$ übereinstimmt, kann von einer aufrechten Orientierung der Moleküle in der Schicht ausgegangen werden, bei der nur die Carbonsäure als Kopfgruppe mit der Wasseroberfläche wechselwirkt. Das Experiment wurde mit einer pH-sauren Subphase wiederholt (1%ige Zitronensäurelösung als wässrige Phase, pH = 2,4), wobei keine signifikanten Änderungen der Isotherme festgestellt werden konnten. Dies unterstützt weiter die These der aufrechten Orientierung, da eine räumliche Nähe des Pyridinstickstoffes zur Subphase eine Protonierung zur Folge hätte. Daraus würde es zu einer starken Polarisierung des Pyridinrings und damit starken Wechselwirkungen mit der Subphase folgen. Die Annäherung der Pyridinrings zur Subphase hätte eine Erhöhung des Flächenbedarfs zur Folge, welcher jedoch nicht beobachtet wurde.

Die Isotherme des Undecylsäure-Thiazols **3c** zeigt im Gegensatz zu **3b** mehrere Phasen, bzw. Phasenübergänge. Die erste Phase bildet sich bei wesentlich größeren Fläche pro Molekül, bei ca. $100\text{--}75 \text{ \AA}^2$ mit einem $A_{0,1}$ -Wert von 94 \AA^2 . Dividiert man diesen Wert wieder durch die Länge des Chromophors, so erhält man $94 \text{ \AA}^2 / 7,4 \text{ \AA} = 12,7 \text{ \AA}$, was sehr gut mit der Breite des Chromophors (x-Achse in Abbildung 8.1) von $13,1 \text{ \AA}$ übereinstimmt. Da der molekulare Flächenbedarf der ersten Phase demzufolge mit dem Flächeninhalt des Chromophors übereinstimmt, kann von einer flachen Anordnung des Moleküls auf der Wasseroberfläche mit teilweise geknäulten Spacer ausgegangen werden. Wiederholt man wie zuvor das Experiment mit einer sauren Subphase, so ergibt sich ein Phase bei geringeren Flächen pro Molekül und mit einem $A_{0,1}$ -Wert von 85 \AA^2 . Unter der Annahme, dass das Thiazol flach auf der Wasseroberfläche liegt, kann im sauren Mileau eine Protonierung stattfinden (vgl. Protonierungsexperiment 3.3), wodurch der Pyridinring in die Wasseroberfläche gezogen wird und sich das Molekül leicht schräg aufstellt. Somit kann es zu einer Überlappung mit dem nächsten Thiazol kommen, was zu einer allgemeinen Verringerung des Flächenbedarfs führt und damit konsistent mit der beschriebenen Anordnung ist.

Innerhalb der Phase 1 steigt der Oberflächendruck gleichmäßig bis zu einem Druck von ca. $7,5 \text{ mNm}^{-1}$, woran sich ein Phasenübergang anschließt. Dieser ist durch seine sehr leicht komprimierbare Übergangsphase mit einem gleichmäßigen, aber erheblich geringeren Anstieg gekennzeichnet. Dieser verringerte Anstieg entsteht durch eine sukzessive Umorientierung der Moleküle zu einer neuen Phase, welche bei 35 \AA^2 mit einem $A_{0,2}$ -Wert von 43 \AA^2 erreicht wird. Geht man davon aus, dass sich die Drehung des Chromophors durch den

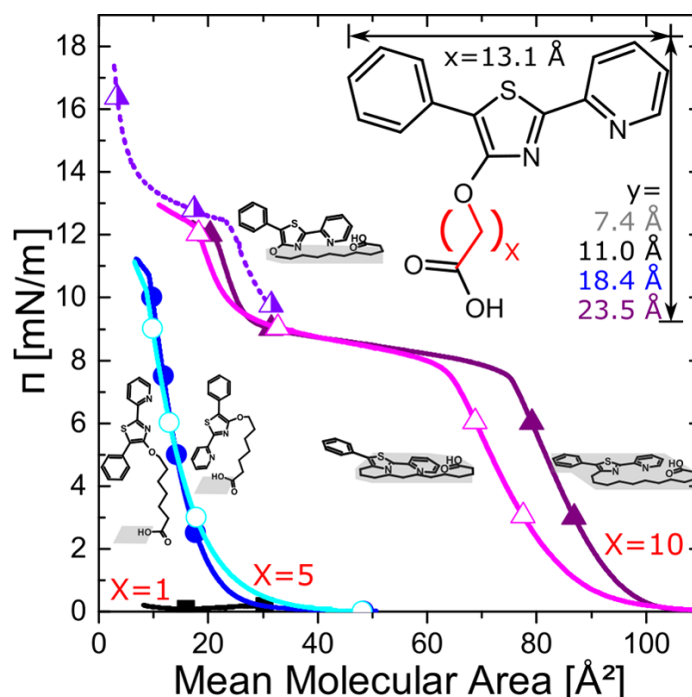


Abbildung 8.1: Durchschnittliche $\pi(A)$ -Isotherme von **3a** (schwarz), **3b** (blau) und **3c** (violett) auf einer wässrig neutralen (gefüllte Symbole) und einer sauren Subphase (1%ige Zitronensäurelösung pH = 2,4); gepunktete violette Linie: $\pi(A)$ -Isotherm bei höherer Startkonzentration, Grafiken zur Visualisierung der molekularen Orientierung bezüglich der A_0 -Werte.

erhöhten Druck während der Kompression fortsetzt, so sollte die nächste Phase einem längs aufgestelltem Chromophor entsprechen, wobei der Pyridyl- und Thiazolstickstoff zur Wasseroberfläche gerichtet sind. Der errechnete Flächenbedarf hierfür liegt bei $A = 13,1 \text{ Å} \times 2,6 \text{ Å} = 34,1 \text{ Å}^2$, wobei der Unterschied zu den 43 Å dem Flächenbedarfs des Alkylspacers entspricht. Der Einfluss des pH-Wert ist in dieser Phase wesentlich geringer, da durch das aufgestellte Chromophor auch π - π -Wechselwirkungen möglich sind, die eine Stabilisierung der Phase zur Folge haben. Eine weitere Komprimierung führt zu einem zweiten Abfall des Anstiegs, der auf einen weiteren Phasenübergang hindeutet. Allerdings konnte mit der genutzten Stoffmenge an Thiazol auf der Wasseroberfläche keine weitere Kompression erreicht werden. Daher wurde das Experiment mit einer Lösung höherer Startkonzentration wiederholt (siehe gepunktete Linie Abbildung 8.1), bei der allerdings schon Aggregate, z.B. Mizellen, vorliegen können. Diese zweite Isotherme zeigt den gleichen Kurvenverlauf wie bisher, ist jedoch leicht zu höheren Oberflächendrücken und Flächen pro Molekül verschoben. Sie zeigt nach dem zweiten Phasenübergang eine dritte, sehr dicht gepackte Phase

mit $A_{0,3} = 12 \text{ \AA}^2$, welche damit noch geringer ist, als der Flächenbedarf von aufgestellten Anordnung bei **3b**. Dies kann damit erklärt werden, dass ein komplett aufgestelltem Undecylsäure-Spacer länger als das eigentliche Chromophor ist, was zu einer Einlagerung des Chromophors in die Zwischenräume der Spacer und damit einer Verringerung des Flächenbedarfs führt. Somit ist für die dritte Phase eine aufrechte, vertikale Anordnung mit einem vollständig gestreckten Alkylspacer anzunehmen.

Zusammenfassend ist das Essigsäure-Derivat **3a**, wie zu erwarten war, zu gut wasserlöslich und daher nicht für die LB-Technik nutzbar. **3b** zeigt eine einzelne feste Phase mit einem sehr geringen Flächenbedarf. Dieser kann durch eine Anordnung mit aufrecht gestrecktem Spacer realisiert werden. Weitere Experimente mit einer pH-sauren Subphase deuten zudem auf einen größeren Abstand zwischen der Wasseroberfläche und dem Pyridinring hin. Das Undecylsäure-Derivat **3c** zeigt drei Phasen mit spezifischen Anordnungen, die auf ein systematisches Aufstellen, zuerst flach auf der Wasseroberfläche liegend, danach längs aufgestellt und abschließend vertikal mit vollständig gestrecktem Spacer, hindeuten.

Von Hupfer *et al.* werden zudem weitere Experimente zu den in dieser Arbeit synthetisierten Thiazolen aktuell durchgeführt. Die Push-Pull-Thiazole aus Kapitel 4 werden auf ihre Möglichkeit, Teile des chromophoren Systems als zusätzlichen Anker zu nutzen, untersucht. Die in Kapitel 4.4 gewonnenen Erkenntnisse zur partiellen Protonierung der *N,N*-Dimethylaminofunktion stellen dabei eine wichtige Grundlage zum Verständnis möglicher Anordnungen in den LB-Filmen dar. Ein weiteres wichtiges Themengebiet stellt die systematische Modifikation des Chromophors der Thiazole aus Kapitel 6 dar. Eine Besonderheit hierbei stellt die Tatsache dar, dass die Chromophore zwei mögliche Einteilungsgruppierungen besitzen: einerseits nach dem Kernchromophor (Amino-Thiazol, Nitro-Thiazol und Pyridyl-Thiazol) und andererseits nach dem Variationsgrad (Methyl-Thiazol, Bromphenyl-Thiazol, Methoxybiphenyl-Thiazol und sulfoniertes Methoxybiphenyl-Thiazol). Dabei bietet diese systematische Reihe an Thiazolen erstmals die Möglichkeit, den Einfluss der räumlichen Ausdehnung (Variationsgrad) als Eigenschaft von der elektronischen Struktur (Kernchromophor) des Farbstoffes zu klar trennen. Zuletzt bieten grundsätzlich alle amphiphilen, zur LB-Technik geeigneten Derivate die Möglichkeit der Selbstheilung von molekularen Monoschichten (LB-Schichten), wie sie auch ähnlich im Vorgang der Exozytose von Zellmembran stattfindet. Eine derart funktionierende Selbstorganisation von LB-Schichten würde eine effektive Kopplung von Material-reparierenden Eigenschaften mit den gut definierbaren photonischen Eigenschaften der Thiazole darstellen, um komplett neue Materialien für eine regenerative Energie-Technologie zu ermöglichen.

KAPITEL 9

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von amphiphilen Farbstoffen, welche der Langmuir-Blodgett Technik zugänglich gemacht werden sollen. Hierbei wurde die Stoffklasse der 4-Hydroxy-1,3-Thiazole gewählt, da diese modular aufgebaut werden können und somit ein gezieltes, genaues Einstellen der photophysikalischen und morphologischen Eigenschaften möglich ist. Durch eine geschickte Wahl der Edukte der *Hantzschschen* Thiazolsynthese kann so das Chromophor in einer Stufe aufgebaut werden. Danach schließt sich eine Funktionalisierung, in dieser Arbeit eine Veretherung, der 4-Hydroxygruppe an, wodurch die morphologischen Charakteristika definiert werden.

In dieser Arbeit sind drei Grundtypen von amphiphilen Farbstoffen beschrieben, welche sich in der Aufteilung der hydrophoben und hydrophilen Anteile des Moleküls unterscheiden. Im Typ **PC** ist das Chromophor mit mehreren polaren Kopfgruppen ausgestattet und wird somit insgesamt zum hydrophilen Part des Moleküls. An dieses ist mindestens eine lange Alkylkette als hydrophoben Teil angebracht. Beim zweiten Strukturmotiv **NC** ist am Chromophor eine polare Kette, z.B. eine PEG-Einheit als hydrophilen, und eine Alkylkette als hydrophoben Anteil installiert. Das Chromophor stellt dabei genau die Grenze zwischen hydrophilen und hydrophoben Teil des Moleküls dar. Die beschriebenen 4-Hydroxythiazole stellen dabei ein Amphiphil des Typs **UC**, was bedeutet, dass am Chromophor ein Alkyl-spacer angebracht ist, an dessen Ende sich eine polare Kopfgruppe befindet. Damit haben diese Farbstoffe einen ähnlichen Aufbau wie ein Fett, wobei der Glycerolrest des Fetts durch das 4-Hydroxythiazol-Chromophor ersetzt wurde. Da Moleküle des Typs **UC** ausschließlich über eine verhältnismäßig kleine terminale Kopfgruppe in der wässrigen Phase

verankert ist, besitzt dieser Aufbau die größte Flexibilität der drei Typen. Da derartige Thiazole bisher weder synthetisch erschlossen, noch in der LB-Technik genutzt wurden, ist es Ziel dieser Arbeit grundlegende Untersuchungen zur Struktur-Eigenschaftsbeziehung der Farbstoffe für diese Anwendung aufzustellen. Hierfür wurden die folgenden, strukturelle Faktoren näher untersucht:

- die Länge der Spacereinheit,
- die Art des Spacers (alkylisch, benzylisch),
- die Ausrichtung der Polarität (Untersuchung inverser Polarität),
- das chromophore System (sukzessive Erweiterung des Chromophors).

Für jeden Faktor wurde zuvor ein passendes Chromophor gewählt, welches einerseits am besten für die geplante Variation des Faktors geeignet ist, und andererseits eine spezielle Eigenschaften (z.B. Pyridylthiazole mit sehr hohen Fluoreszenzquantenausbeuten bis 100%, oder Push-Pull-Thiazole mit hohen molaren Extinktionskoeffizienten) besitzen und damit für die entsprechenden Untersuchungsmethoden eine besondere Eignung haben.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Themenschwerpunkten zusammenfassend betrachtet:

Zunächst wurden Untersuchungen zur Länge der Spacereinheit an den 2-(*o*-Pyridylthiazolen) untersucht. Es konnten eine Essigsäure, eine Hexansäure und eine Undecansäure erfolgreich synthetisiert werden. Zudem ermöglicht der unsubstituierte Phenylring des Pyridylchromophors **1** die Installation einer Sulfonamidfunktion, wodurch die Anordnung der amphiphilen Gruppe variiert werden konnte. Anschließend wurden die vier Zielstrukturen mit UV-vis- und Fluoreszenzspektroskopie studiert, wobei sie das typischen Absorptions- und Emissionsverhalten für Pyridylthiazole zeigen. Zusätzlich wurde die Protonierung der Pyridyleinheit studiert, was zu einem bathochromen Shift der Absorption und Emission um ca. 60 nm führt. Stellvertretend wurden zwei Derivate elektrochemisch charakterisiert. Beide Thiazole zeigen eine typische irreversible Oxidation bei ca. 1,0 V, welche zu zahlreichen reversiblen Reduktionen führt, was auf eine Degradation des Chromophors hindeutet. Ein ähnliches Oxidationsverhalten wurde von *Gampe et al.* berichtet.^[73] Zudem besitzen sie eine irreversible Reduktionswelle der Pyridyleinheit bei ca. -2,3 V. Das Derivat **6** besitzt eine zusätzliche Reduktion welche, vergleichend mit anderen Pyridylderivaten, wahrscheinlich der Sulfonamidfunktion zuzuordnen ist. Zusammenfassend konnte kein signifikanter Einfluss der Länge des Spacers auf die photophysikalischen Eigenschaften festgestellt werden. Somit besteht die Möglichkeit die Spacerlänge nach den gewünschten morphologischen Eigenschaften auszuwählen, ohne eine Beeinträchtigung der spektroskopischen Eigenschaften

befürchten zu müssen. Aufgrund einer zu hohen Wasserlöslichkeit scheint die Essigsäure jedoch für die LB-Technik ungeeignet zu sein.

Der zweite zu untersuchende Einfluss ist die Art des Spacers. Hierfür wurden Push-Pull-Thiazole hergestellt, welche im Speziellen mit einer *N,N*-Dimethylamino-Donorgruppe und einer Nitro-Akzeptorgruppe ausgestattet sind. Zunächst drei Alkansäuren, analog dem vorherigen Kapitel, erfolgreich dargestellt. Desweiteren wurden diverse Derivate synthetisiert, bei denen die 4-Hydroxygruppe mit einer Benzyleinheit ausgestattet ist. Hierbei stellte sich überraschend heraus, dass eine alkalischen Verseifung nicht die Methylesterfunktion, sondern entgegen der Literatur, den Benzylether spaltet. Stattdessen wurde ein textittiert-Butylester synthetisiert, der unter Standardbedingungen in die Carbonsäure überführt werden konnte. Eine Variation der Kopfgruppe zur Sulfonsäure wurde auf mehreren Syntheserouten erprobt, jedoch konnte kein Derivat sichergestellt isoliert werden. Zudem konnten Einkristalle der Hexansäure erhalten und charakterisiert werden. Es konnten keine Indizien für klassische π - π -Wechselwirkungen gefunden werden, stattdessen scheint eine „Hot-Dog“-Struktur vorzuliegen, ähnlich der von *Ghodbane*, bei der jedoch auch sehr kurze, intermolekulare Abstände realisiert werden können. Sowohl die Hexansäure, als auch der Benzylether zeigen eine ausgeprägte Solvatochromie in den Emissionsspektren und eine mäßige in den Absorptionsspektren. Die molaren Extinktionskoeffizienten unterscheiden sich hierbei dramatisch um fast eine Zehnerpotenz, was nach aktuellen Kenntnisstand auf eine spezielle Konformation zurückzuführen ist. Abschließend wurden beide Derivate elektrochemisch charakterisiert. Während die Hexansäure ein reversibles Redoxpaar besitzt, wurde beim benzyllischen Derivat eine irreversible Reduktion beobachtet, welche wahrscheinlich auf eine unterschiedliche chemische Umgebung der Nitrogruppe der beiden Derivate zurückzuführen ist. Zusammen mit den Erkenntnissen der spektroskopischen Messungen kann ein erheblicher Einfluss der Art des Spacers auf die Eigenschaften der Farbstoffe nachgewiesen werden. Sowohl vom synthetischen Standpunkt, u.a. durch bessere Ausbeuten und Aufreinigung des Produktes, als auch den Lösungseigenschaften, wie den molaren Extinktionskoeffizienten oder dem reversiblen Redoxverhalten, scheint der Alkylspacer dem Benzylspacer überlegen zu sein und sollte somit bevorzugt für weitere Anwendungen genutzt werden. Da der Ursprung des veränderten spektroskopischen, als auch elektrochemischen Verhaltens innerhalb dieser Arbeit nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte, sind weitere Experimente, wie z.B. theoretische Berechnungen zu verschiedenen Konformeren des benzyllischen Derivats, wobei der Spacer entweder zur Amino- oder Nitrofunktion zeigt, als Bestandteil weiterführender Arbeiten geplant und teilweise schon durchgeführt.

Als drittes wurden Untersuchungen zur inversen Polarität durchgeführt. Im Gegensatz zu den bisherigen Farbstoffen wurde eine inverse Struktur des Typs **PC** angestrebt, bei

der sich die polaren Kopfgruppen an den Peripherien des Chromophors befinden und die 4-Hydroxyfunktion mit einem langen, unpolaren Alkylrest versehen ist. Es wurden zwei verschiedenen lange Alkylether erfolgreich dargestellt und anschließend sulfoniert. Während das Octylderivat so wasserlöslich ist, dass es nicht aus der wässrigen Phase extrahierbar ist, zeigt das Octadecylderivat eine ausreichende Löslichkeit in THF, welche eine Isolierung ermöglicht. Erste Untersuchungen einer wässrigen Lösung zeigen die Ausbildung von selbstorganisierten Strukturen, wahrscheinlich Mizellen, welche mittels Cryo-TEM visualisiert werden konnten. Allerdings sind beide Farbstoffe durch die doppelte Sulfonierung so hydrophil, dass eine Anwendung in der LB-Technik bisher nicht realisiert ist. Der invers-polare Aufbau der Thiazole ist daher, trotz sehr gut ausgeprägter Amphiphilie, bislang nicht für die LB-Technik anwendbar.

Der letzte erforschte Einfluss ist der des Chromophors. Hierfür wurde eine systematische Variation mit drei verschiedenen Kernchromophoren vorgenommen: den Aminothiazolen **A** mit einer (4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-Substituent als Donoreinheit, die Nitrothiazole **B** mit einer 4-Nitrophenyl-Gruppe als Akzeptoreinheit und den Pyridylthiazolen **C**, welche elektronisch relativ neutral einzuordnen sind. Jedes Chromophor wurde mit der gleichen amphiphilen Gruppe ausgestattet, um zu gewährleisten, dass der Formfaktor der jeweiligen Variationsstufen gleich bleibt. Es wurden drei systematische Erweiterungen der Kernchromophore **A**, **B**, **C** vorgenommen. Die Thiazole mit jeweils mit einem 5-Methyl-, einem 5-Bromphenyl und einem 5-Methoxybiphenyl-Substituenten wurden erfolgreich synthetisiert. Einzig das Methylderivat der Aminoreihe **A** stellte sich als zu instabil heraus. Die Absorptions- und Emissionsverhalten, sowie die elektrochemische Verhalten sind hierbei, wie es zu erwarten ist, vor allem von den Kernchromophoren **A**, **B** und **C** abhängig. Da die jeweiligen Erweiterungsstufen (Methyl, Bromphenyl, Methoxybiphenyl) jeweils die gleiche Form besitzen (gleiche Anzahl an Aromaten, gleicher Spacer, Aminogruppe und Nitrogruppe sind ca. gleichgroß) besteht nun die Möglichkeit, in folgenden Studien den Einfluss des Chromophors getrennt von der grundlegenden Form des Amphiphils zu untersuchen.

Als zusätzlichen Bereich wurden verschiedene Thiazoldimere untersucht, welche als Nebenprodukte der Kreuzkupplung zu den 5-Methoxybiphenyl-Thiazolen entstehen. Durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen konnten drei Homodimere erfolgreich dargestellt werden, ein Aminoderivat, ein Nitroderivat und ein Pyridylderivat. Zudem wurden verschiedene Ansätze erprobt, um ein gemischtes Dimer aufzubauen, welche jedoch scheiterten. Ebenso konnte keine Schutzgruppe für die Kupplung der Nitrothiazole **40** gefunden werden, welche unter den Kreuzkupplungsbedingungen stabil war oder einen Umsatz zeigt. Durch Röntgenstrukturanalyse der drei Dimere wurde gezeigt, dass die zentrale Biphenyleinheit perfekt planar, bis nur leicht verdrillt vorliegt, was für Biphenyle nur selten bisher

beschrieben wurde. Zudem zeigt jedes Derivat eine komplett unterschiedliche Anordnung im Kristallgitter, teilweise in gleichmäßiger Schichtstruktur oder in einer stufenförmigen Anordnung. In nachfolgenden Arbeiten sollte der Zugang zu amphiphilen Derivaten weiter erforscht werden, da sie sehr interessante Anordnungen in den Langmuir-, bzw. Langmuir-Blodgett-Schichten erwarten lassen.

Im letzten Kapitel wurden erste Resultate zu morphologischen Untersuchungen der in dieser Arbeit synthetisierten Thiazole präsentiert. Diese Versuche wurden in Kooperation mit *Hupfer* durchgeführt und exemplarisch erläutert. Zunächst wurden die LB-Isothermen der Essigsäure **3a**, der Hexansäure **3b** und der Undecylsäure **3c** studiert. Hierbei bestätigte sich die Vermutung, dass die Essigsäuren zu wasserlöslich und daher für die LB-Technik ungeeignet sind. **3b** besitzt eine Isotherme mit einer festen Phase die einer aufrechten Anordnung mit gestrecktem Spacer im Langmuir-Film zuzuordnen ist. Das dritte Thiazol **3c** zeigt drei feste Phasen, welche mit einem sukzessiven Aufstellen des Chromophors, bis hin zu einer aufrechten, gestreckten Endposition erklärbar ist. Im Gegensatz zu den spektroskopischen Eigenschaften hat die Länge des Spacers einen erheblichen Einfluss auf die molekulare Orientierung in den Langmuir-Filmen. Es konnte klar gezeigt werden, dass sich die Stoffklasse der 4-Hydroxythiazole nicht nur prinzipiell für die LB-Technik eignet, sondern durch geschickte Wahl des synthetisierten Moleküls eine gewünschte molekulare Orientierung herbeigeführt werden kann.

Generell wurden durch diese Arbeit eine große Vielfalt an Thiazolen des Strukturmotivs **UC** und **PC** hergestellt. Dabei war es möglich Derivate für fast alle zu untersuchenden Einflüsse erfolgreich zu synthetisieren und in Lösung zu charakterisieren. In Abbildung 9.1 sind die erfolgreichen, als auch erfolglosen Experimente zusammenfassend dargestellt. Aufgrund der Systematik der dargestellten Strukturen können in folgenden Untersuchungen Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu den LB-Eigenschaften aufgestellt und eventuell entsprechende Modelle abgeleitet werden. Anschließend wäre ein genaues Einstellen von Materialeigenschaften bereits durch die entsprechende Synthese möglich. Diese Arbeit stellt damit einen Ausgangspunkt zur Etablierung der vielversprechenden Stoffklasse der 4-Hydroxy-1,3-Thiazole in der supramolekularen Chemie im Allgemeinen und der LB-Technik im Speziellen dar.

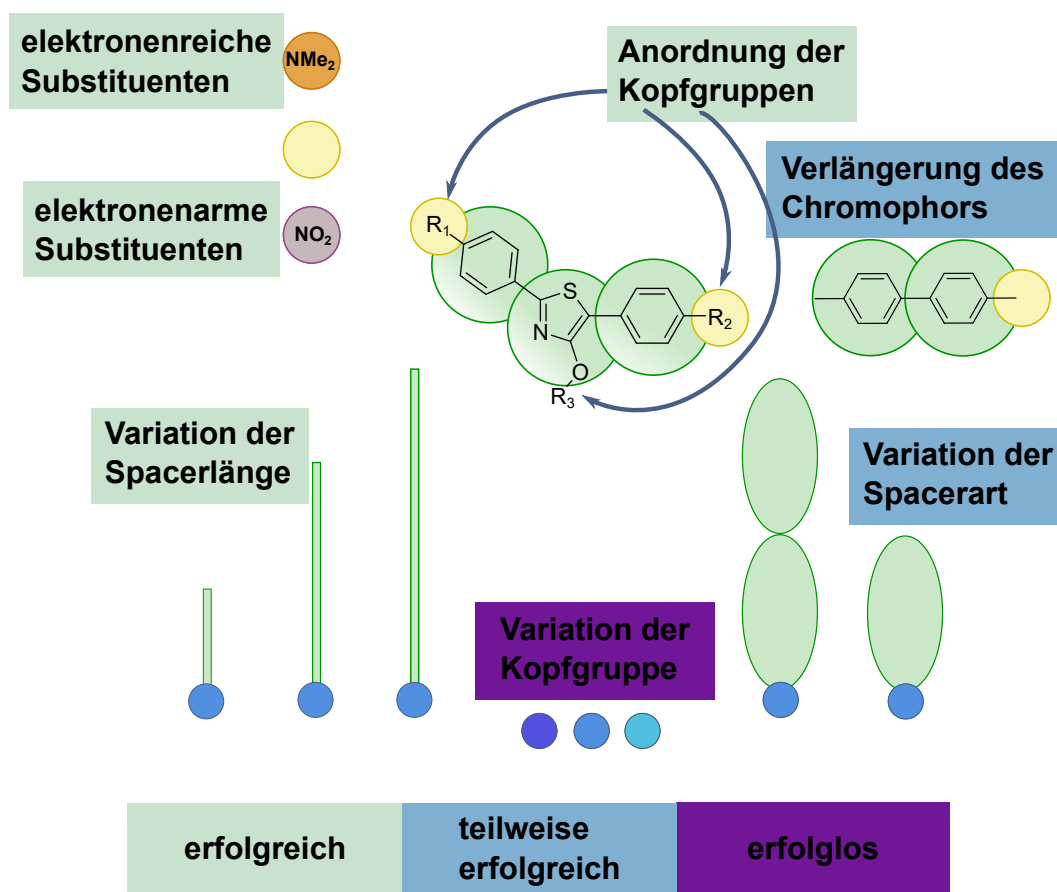


Abbildung 9.1: Grafik zur abschließenden Bewertung aller durchgeführten Experimente.

KAPITEL 10

EXPERIMENTELLER TEIL

10.1 Reagenzien und Techniken

Alle Chemikalien wurden, soweit nicht speziell gekennzeichnet, in kommerziell erhältlicher Qualität benutzt. Lösungsmittel wurden in Synthesequalität verwendet. Als „trocken“ gekennzeichnete Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach üblichen Methoden getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre destilliert. Wenn nicht anders gekennzeichnet, wurde Wasser stets als deionisiertes Wasser benutzt. Luftempfindliche Reaktionen wurden mittels Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas für inerte Reaktionen wurde Stickstoff genutzt, welches vorher durch einen Trockenturm geleitet wurde.

Der Verlauf aller Reaktionen wurde mithilfe von DC-Fertigplatten verfolgt (Macherey-Nagel, Kieselgel 60 F254). Die Detektion der auf den Platten befindlichen Substanzen erfolgte mit UV-Licht (254 und/oder 366 nm). Säulenchromatographische Trennung erfolgte auf Kieselgel (Macherey-Nagel, Kieselgel 60, 40-63 μm).

Die NMR Daten sind wie folgt dargestellt: Wert der chemischen Verschiebung in ppm, (Multiplizität, Kopplungskonstanten, Integral). Die Feinstruktur der Signale wird durch Abkürzungen dargestellt: s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplett, dt = Doppeltriplett, qa = Quartett, qi = Quintett, m = Multiplett.

10.2 Geräte und Methoden

NMR-Spektroskopie: Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen wurden auf einem Bruker Avance I 200, einem Bruker Avance I 250, einem Bruker Fourier 300 und einem Bruker Avance I

400 aufgenommen. Als Standard diene jeweils die chemische Verschiebung des deuterierten Lösungsmittels.

Massenspektrometrie: Die DEI-Massenspektren wurden mit einem MAT95 der Firma Finnigan angefertigt. Micro-ESI-Messungen erfolgten an einem MAT SSQ710 von Finnigan.

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden mit einem Cambridge Instruments Galen III (Boëtius system), einem Krüss KSPS 1000 Digital Melting Point Analyzer, oder einem Büchi Melting Point B-540 bestimmt.

UV/-Vis Spektroskopie: Die Messungen der UV-vis-Spektren erfolgten an einem Thermo/Unicam UV 500 Spektrophotometer und einem UV-vis (Varian: Cary 5000) Spektrometer. Ersteres wurde für die Bestimmung der Quantenausbeuten in Lösung verwendet.

Fluoreszenzspektroskopie: Die Messungen der Fluoreszenz in Lösung wurden an einem JASCO FP-6500 Spektrofluorimeter durchgeführt.

Cyclovoltammetrie: Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden an einem METROHM PGSTAT30 663VA durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse: Die Analysen wurden unter Verwendung eines Nonius Kappa CCD Diffraktometers mit Mo-K-Quelle bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die Daten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen, eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Daten wurden mittels direkter Methoden (SHELXS) gelöst und die erhaltenen vorläufigen Strukturmodelle im Vollmatrix LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_o^2 verfeinert (Least-Square-Verfahren) (SHELXL-97).

Elementaranalyse: Die Elementaranalysen wurden mit einem LECO CHNS/932 Analysator bzw. mit einem Elementaranalysator VARIO EL III gemessen.

10.3 Synthesen

10.3.1 Synthese 4-Hydroxythiazole

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese von 4-Hydroxy-1,3-Thiazolen nach der Hantzschschen Route A:

30 mmol eines Thioamides (1,0 Äq.) werden mit 40 mmol α -Brom-phenylessigester (1,3 Äq.) und 75 mmol Natriumacetat (2,5 Äq.) vermischt. Anschließend wird das Gemisch in 80 mL Ethanol suspendiert und für 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Nach beendeter Reaktion wird Reaktionsgemisch auf 60 mL Wasser gegeben, wobei das Rohprodukt ausgefällt wird. Der Niederschlag wird abgesaugt und schrittweise mit Wasser, Ethanol und *n*-Pentan gewaschen. Wenn nicht anders vermerkt, kann das Produkt in dieser Form direkt zur weiteren Synthese eingesetzt werden. Alternativ wird aus dem gegebenen Lösungsmittel umkristallisiert und *in vacuo* getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese von 4-Hydroxy-1,3-Thiazolen nach der Hantzschschen Route B:

Es werden 30 mmol Thioamid (1,0 Äq.), 40 mmol α -Brom-phenylessigester (1,6 Äq.) und Natriumacetat (2,0 Äq.) in 130 mL Ethanol unter starkem Rühren vermischt. Die erhaltene Suspension wird für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und der Reaktionsfortschritt mittels DC kontrolliert. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, werden 70 mL Wasser zugegeben. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und jeweils dreimal mit Wasser und kaltem Ethanol gewaschen. Anschließend wird der Rückstand in Ethanol suspendiert, unter Rückfluss erhitzt und tropfenweise mit DMF bis zum vollständigen Lösen versetzt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff erneut filtriert, dreimal mit Wasser, einmal mit Ethanol und einmal mit Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese von 4-Hydroxy-1,3-Thiazolen nach der Erlenmeyer Route C:

25 mmol eines Carbonitriles werden 2,25 mL (25 mmol) Thiomilchsäure und 1 mL Pyridin versetzt und auf 110°C erhitzt. Mit fortschreitender Reaktion verfestigt sich die Suspension und nach 3 Stunden wird die Reaktion abgebrochen. Nach dem Erkalten des Gemisches werden 20 mL Ethanol zugegeben und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der Filtrerrückstand sukzessiv mit wenig kaltem Ethanol und *n*-Pentan gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Abschließend wurde das Produkt aus Ethanol/DMF umkristallisiert und nochmals *in vacuo* getrocknet.

4-Hydroxy-5-phenyl-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol (1):

Synthese aus Pyridin-2-thioamid und α -Brom-Phenylessigsäureethylester nach Route A, Umkristallisiert aus EtOH/CHCl₃, 71% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber, kristalliner Feststoff. Smp.: 241 °C.

¹H NMR (250 MHz, DMSO-d₆) δ 11,61 (s, 1H), 8,61 (d, J = 4,7 Hz, 1H), 8,02–7,89 (m, 2H), 7,77 (d, J = 7,4 Hz, 2H), 7,52–7,35 (m, 3H), 7,22 (t, J = 7,4 Hz, 1H).

¹³C NMR (63 MHz, DMSO-d₆) δ 160,85, 159,14, 150,54, 150,19, 138,19, 132,28, 129,27, 126,83, 126,57, 125,37, 118,80, 110,82.

EI-MS m/z: 254 [M⁺].

2-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-4-hydroxy-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol (9):

Synthese aus 4-*N,N*-Dimethylaminophenyl-carbothioamid und α -Brom-(4-nitrophenyl)-essigsäureethylester nach Route A, Umkristallisiert aus DMF, 85% Ausbeute.

Das Produkt ist ein tiefroter-schwarzer, kristalliner Feststoff mit grünem Glanz. Smp.: >300°C.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8.28 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 7,76 (dd, J = 8,7, 6,2 Hz, 4H), 6,70 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 3,07 (s, 6H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) δ 165,96, 152,50, 147,02, 146,53, 135,05, 128,06, 127,56, 124,44, 121,14, 119,79, 118,61, 116,03, 111,62, 40,13, 29,68.

DEI-MS m/z : 341 [M^{*+}].

4-Hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)-2-(2-tienyl)-1,3-thiazol (24):

Synthese aus Thiophen-2-thioamid und α -Brom-(4-methoxyphenyl)-essigsäureethylester nach Route A, Umkristallisiert aus EtOH/ CHCl_3 , 64% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber, amorpher Feststoff.

^1H NMR (250 MHz, DMSO-d_6) δ 11,42 (s, 1H), 7,69 (dd, J = 5,1, 1,0 Hz, 1H), 7,61 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 7,58 (dd, J = 3,7, 1,0 Hz, 1H), 7,16 (dd, J = 5,0, 3,8 Hz, 1H), 6,97 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 3,76 (s, 3H).

^{13}C NMR (63 MHz, DMSO-d_6) δ 55,59, 107,13, 114,75, 124,50, 126,53, 127,66, 128,90, 129,01, 137,26, 153,05, 157,19, 158,11.

EI-MS m/z : 289 [M^{*+}], 151 [$\text{M}^{*+}\text{C}_6\text{H}_4\text{NOS}$]

4-Hydroxy-5-methyl-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol (27b):

Synthese aus 4-Nitrophenyl-carbonitril und 2-Mercapto-thiomilchsäure nach Route B, 81% Ausbeute.

Das Produkt ist ein oranger, amorpher Feststoff.

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 10,40 (s, 1H), 8,25 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 7,99 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 2,34 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 178,97, 160,95, 155,88, 147,71, 139,48, 125,64, 124,29, 9,4.

EI-MS m/z : 236 [M^{*+}].

4-Hydroxy-5-methyl-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol (27c):

Synthese aus Pyridin-2-carbonitril und 2-Mercapto-thiomilchsäure nach Route B, 78% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber, amorpher Feststoff.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,61 (d, J = 4,5 Hz, 1H), 8,09 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,82 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 7,31 (dd, J = 11,3, 4,5 Hz, 1H), 2,33 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 178,72, 160,53, 150,54, 148,27, 138,05, 123,82, 119,39, 111,35, 9,7.

EI-MS m/z : 192 [M^{*+}].

5-(4-Bromphenyl)-4-hydroxy-2-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-1,3-thiazol (30a):

Synthese aus 4-*N,N*-Dimethylaminophenyl-carbothioamid und α -Brom-(4-Bromphenyl)-essigsäureethylester nach Route C, 87% Ausbeute.

Das Produkt ist ein oranger, kristalliner Feststoff.

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 7,70 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,62 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 7,54 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 6,78 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 2,99 (s, $J = 9,7$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 161,37, 158,67, 151,59, 131,70, 131,53, 127,23, 126,56, 120,42, 117,71, 111,85, 103,11.

EI-MS m/z : 376 [M^{*+} (^{81}Br)]; 374 [M^{*+} (^{79}Br)].

5-(4-Bromphenyl)-4-hydroxy-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol (30b):

Synthese aus 4-Nitrophenyl-carbothioamid und α -Brom-(4-Bromphenyl)-essigsäureethylester nach Route C, 81% Ausbeute.

Das Produkt ist ein oranger, amorpher Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 11,99 (s, 1H), 8,34 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 8,11 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,71 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,61 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ 168,80, 159,56, 156,87, 147,76, 138,06, 131,82, 131,69, 130,49, 127,88, 126,08, 124,54, 119,35, 109,53.

EI-MS m/z : 378 [M^{*+} (^{81}Br)]; 376 [M^{*+} (^{79}Br)].

5-(4-Bromphenyl)-4-hydroxy-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol (30c): Synthese aus Pyridin-2-carbothioamid und α -Brom-(4-Bromphenyl)-Essigsäureethylester nach Route C, 60% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber, kristalliner Feststoff.

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 11,86 (s, 1H), 8,63 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H), 8,04–7,90 (m, 2H), 7,73 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 7,59 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 7,49 (m, $J = 2,0$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (63 MHz, DMSO- d_6): δ 160,92, 159,13, 149,93, 149,78, 137,79, 131,70, 131,16, 127,91, 125,09, 119,03, 118,45, 109,12.

EI-MS m/z : 334 [M^{*+} (^{81}Br)]; 332 [M^{*+} (^{79}Br)].

10.3.2 Synthese der Ether der Thiazole**Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Veretherung Variante A:**

8 mmol (1 Äq.) 4-Hydroxythiazol und 2,2 g K_2CO_3 (16 mmol, 2 Äq.) werden in 50 mL Aceton suspendiert. Die Subspension wird für 30 min auf 50°C erwärmt, wobei sich eine tieffarbige Lösung des deprotonierten Thiazols bildet. 12 mmol Alkylhalogenid (1,5 Äq)

werden in einem Schritt zugesetzt und es wird für 18 h zum Sieden erhitzt, wobei der Reaktionsverlauf mittels DC kontrolliert wird. Die Reaktion ist beendet, sobald das deprotonierte Thiazol vollständig umgesetzt ist. Falls nach 18 Stunden kein vollständiger Umsatz erfolgt ist, werden weitere 4 mmol (0,5 Äq) Alkylhalogenid zugegeben und für weitere 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die Lösung in 50 mL Wasser gegossen und dreimal mit EtOAc extrahiert. Die Extrakte werden vereinigt und sukzessive mit einer gesättigten NaCO_3 -Lösung, Wasser und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen. Die Lösung wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend durch Säulenchromatographie (Kieselgel, CHCl_3 /Heptan 5:1) gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Veretherung Variante B:

8 mmol (1 Äq.) 4-Hydroxythiazol und 0,9 g KOH (16 mmol, 2 Äq.) werden in 30 mL DMSO suspendiert. Die Subspension wird für 30 min auf 50°C erwärmt, wobei sich eine tieffarbige Lösung des deprotonierten Thiazols bildet. 12 mmol Alkylhalogenid (1,5 Äq) werden in einem Schritt zugesetzt und es wird für 8 h auf 80°C erhitzt, wobei der Reaktionsverlauf mittels DC kontrolliert wird. Die Reaktion ist beendet, sobald das deprotonierte Thiazol vollständig umgesetzt ist. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die Lösung in 30 mL Wasser gegossen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die Extrakte werden vereinigt und sukzessive mit einer gesättigten NaCO_3 -Lösung, Wasser und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen. Die Lösung wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Unterdruck entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend durch Säulenchromatographie (Kieselgel, CHCl_3 /Heptan 2:1) gereinigt.

(5-Phenyl-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-2-oxo-essigsäuremethylester (2a): Synthese aus **1** und Bromessigsäureethylester nach Route A, 90% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber, amorpher Feststoff.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,78 (d, $J = 4,3$ Hz, 1H), 8,32 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 8,16–8,03 (m, 3H), 7,64 (t, $J = 7,5$ Hz, 3H), 7,51 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 5,33 (s, 2H) 3,51 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 170,01, 160,24, 157,41, 147,35, 137,90, 131,56, 128,56, 127,45, 127,10, 125,08, 118,87, 115,98, 66,30, 50,87.

DEI-MS m/z : 326 [M^{*+}].

(5-Phenyl-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäureethylester (2b): Synthese aus **1** und 6-Brom-hexansäureethylester nach Route B, 93% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelbes Öl.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,78 (d, $J = 4,3$ Hz, 1H), 8,32 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 8,16–8,03 (m, 3H), 7,64 (t, $J = 7,5$ Hz, 3H), 7,51 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 5,33 (s, 2H), 4,14 (q, 2H), 1,26 (td, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 173,76, 160,93, 159,70, 151,22, 149,60, 137,11, 131,91, 130,99, 128,42, 124,43, 120,45, 119,20, 113,30, 70,48, 60,41, 34,40, 29,36, 25,80, 24,83, 14,40.

DEI-MS m/z : 396 $[\text{M}^{*+}]$.

(5-Phenyl-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-11-oxo-undecansäureethylester (2c):

Synthese aus **1** und 11-Brom-undecansäuremethylester nach Route B, 84% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelbes Öl.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8,62 (dd, $J = 4,1, 0,7$ Hz, 1H), 8,14 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,89–7,74 (m, 3H), 7,49–7,22 (m, 4H), 4,54 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 2,33 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 1,97–1,78 (m, 2H), 1,72–1,44 (m, 5H), 1,33 (s, 11H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) δ 174,32, 159,50, 151,32, 149,40, 136,91, 131,91, 128,68, 126,91, 126,68, 124,08, 119,01, 114,51, 70,64, 51,44, 34,12, 29,55, 29,50, 29,37, 29,32, 29,25, 29,15, 26,06, 24,96.

EI-MS m/z : 452 $[\text{M}^{*+}]$.

4-(Butoxy)-5-phenyl-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol (4):

Synthese aus **1** und 1-Iodbutan nach Route A, 86% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber, kristalliner Feststoff.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8,62 (dd, $J = 4,1, 0,7$ Hz, 1H), 8,14 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,89–7,74 (m, 3H), 7,49–7,22 (m, 4H), 4,54 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 2,33 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 1,97–1,78 (m, 2H), 1,72–1,44 (m, 5H), 1,33 (s, 11H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) δ 160,37, 159,50, 151,36, 149,44, 136,87, 131,93, 128,69, 126,90, 126,66, 124,07, 118,99, 114,43, 70,34, 31,70, 19,35, 13,92.

EI-MS m/z : 310 $[\text{M}^{*+}]$.

((4-(4-Butoxy-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-5-yl)-phenyl)-sulfonamido)-undecansäureethylester 5:

Mit einem Eisbad werden 10 mL Chlorsulfonsäure auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 500 mg (1,61 mmol) **4** langsam darin gelöst und für weitere 30 min bei 0°C gerührt. Danach wird das Eisbad entfernt und für zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird tropfenweise in 100 mL Eiswasser gegeben und für 10 min ohne rühren stehen gelassen. Der dabei entstehende gelbe Niederschlag wird filtriert und

in vacuo getrocknet. Der so erhaltene Feststoff kann ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt werden. Aufgrund der Hydrolyse-Empfindlichkeit von Säurechloriden sollte das Produkt zügig verbraucht werden.

Der im vorherigen Schritt enthaltene Feststoff wird in 50 mL DCM gelöst und 860 mg (2.12 Äq, 3,42 mmol) 11-Amino-undecansäuremethylester werden zugegeben. Über 15 min wird langsam und unter starken rühren eine Lösung aus 1,2 mL TEA (5 Äq, 8,6 mmol) in 50 mL DCM zur Reaktionslösung dazu getropft. Nach der vollständigen Zugabe des TEA wird das Gemisch für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 100 mL Wasser zur Reaktionslösung zugegeben und diese anschließend mit DCM extrahiert. Die Extrakte werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und es folgt eine chromatographische Aufreinigung (Kieselgel, CHCl₃) Das Produkt wird als gelbes Öl erhalten, welches sich unter Kühlung verfestigt. Ausbeute: 64%,

Das Produkt wird als gelber, harziger Feststoff erhalten. ¹H NMR (250 MHz, DMSO-d₆) δ 8,61 (d, J = 4,5 Hz, 1H), 8,13 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,92 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 7,87–7,76 (m, 3H), 7,33 (dd, J = 7,3, 5,1 Hz, 1H), 4,57 (t, J = 6,6 Hz, 2H), 4,46 (t, J = 6,0 Hz, 1H), 3,65 (s, 3H), 2,96 (q, J = 6,7 Hz, 2H), 2,27 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 1,94–1,78 (m, 2H), 1,64–1,40 (m, 6H), 1,24 (dd, J = 12,3, 5,0 Hz, 12H), 1,02 (t, J = 7,3 Hz, 3H).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 174,27, 162,16, 160,85, 150,79, 149,43, 148,22, 137,15, 137,08, 136,50, 127,52, 126,79, 124,61, 119,31, 112,32, 77,51, 77,00, 76,49, 70,67, 60,36, 51,39, 43,28, 34,07, 31,61, 29,64, 29,30, 29,24, 29,14, 29,07, 29,01, 26,49, 24,90, 21,00, 19,32, 14,18, 13,85.

EI-MS m/z: 587 [M⁺], 309 [M⁺ - C₁₂H₂₄NO₄S], 254 [M⁺ - C₁₆H₃₁NO₄S].

2-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-2-oxo-essigsäure - methylester (10a):

Synthese aus **9** und Bromessigsäuremethylester nach Route A, 95% Ausbeute.

Das Produkt sind kleine, rote Nadeln.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8,19 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,86 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,75 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 6,69 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 5,12 (s, 2H), 3,82 (s, 3H), 3,05 (s, 6H).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 171,35, 164,10, 161,34, 152,86, 143,39, 139,72, 128,01, 125,66, 124,13, 112,02, 104,21, 70,08, 49,67, 26,21.

EI-MS m/z: 413 [M⁺].

2-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäure-ethylester (10b):

Synthese aus **9** und Bromhexansäureethylester nach Route A, 90% Ausbeute.

Das Produkt sind tiefrot-schwarze, kristalline Nadeln.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,19 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H), 7,81 (dd, $J = 9,0, 1,0$ Hz, 4H), 6,72 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 4,59 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 4,14 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 3,06 (s, $J = 6,2$ Hz, 6H), 2,36 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 1,98 – 1,84 (m, 2H), 1,82 – 1,70 (m, 2H), 1,63 – 1,53 (m, 2H), 1,26 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 173,58, 164,34, 161,14, 151,87, 144,42, 139,49, 127,31, 125,78, 124,13, 111,77, 106,24, 70,55, 60,28, 40,26, 34,23, 29,25, 25,68, 24,68, 14,25.

EI-MS m/z : 483 [M^{*+}]

2-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-11-oxo-undecansäureethylester (10c):

Synthese aus **9** und Bromundecansäuremethylester nach Route A, 60% Ausbeute.

Das Produkt sind tiefrot-schwarze, kristalline Nadeln.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8,18 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,82 (dd, $J = 9,0, 2,0$ Hz, 4H), 7,20 (t, $J = 9,0$ Hz, 2H), 6,73 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 4,57 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 3,06 (s, 6H), 2,30 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 1,94 – 1,81 (m, 2H), 1,57 (dd, $J = 20,5, 6,8$ Hz, 4H), 1,31 (s, 10H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) δ 174,32, 164,26, 161,32, 151,77, 144,42, 139,54, 129,02, 128,21, 127,32, 125,77, 125,28, 124,10, 111,90, 106,28, 70,93, 51,42, 40,32, 34,08, 29,48, 29,37, 29,29, 29,23, 29,14, 26,05, 24,93, 21,44.

EI-MS m/z : 539 [M^{*+}]

4-(((2-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)oxy)methyl)benzoesäureethylester (14a)

Synthese aus **9** und 4-Brommethyl-benzoesäureethylester und einer Spatelspitze Natriumiodid nach Route A, 82% Ausbeute.

Das Produkt ist ein rot-bräunliches, amorphes Pulver.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8,17 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,79 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,84 – 7,75 (m, 4H), 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,31 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 5,62 (s, 2H), 4,48 (s, 6H), 4,24 (q, $J = 7,3$ Hz, 2H) 1,25 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) δ 173,96, 164,85, 160,46, 151,46, 143,99, 140,83, 136,04, 132,77, 129,23, 128,01, 126,44, 123,72, 123,02, 121,75, 113,23, 107,92, 72,78, 43,10, 30,37, 24,72, 14,98

EI-MS m/z : 503 [M^{*+}]

4-(((2-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)oxy)methyl)benzoesäure-*tert*-butylester (14b)

Synthese aus **9** und 4-Brommethyl-benzoesäure-*tert*-butylester und einer Spatelspitze Natriumiodid nach Route A, 63% Ausbeute.

Das Produkt ist ein rot-bräunliches, amorphes Pulver.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8,12 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H), 7,91 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 7,80 – 7,70 (m, 4H), 7,48 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,36 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 5,55 (s, 2H) 4,54 (s, 6H), 1,53 (s, 9H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) δ 173,96, 164,65, 160,34, 151,59, 144,37, 140,59, 135,74, 132,77, 129,27, 128,31, 126,00, 123,89, 123,25, 120,95, 113,13, 107,42, 81,65, 72,73, 58,12, 28,14

EI-MS m/z : 531 [M^{*+}]

4-(4-Benzoyloxy)-2-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol (16)

Synthese aus **9** und Benzylbromid und einer Spatelspitze Natriumiodid nach Route A, 73% Ausbeute.

Das Produkt ist ein rot-bräunliches, amorphes Pulver.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8,17 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H), 7,82 (dd, $J = 8,6, 3,9$ Hz, 2H), 7,52 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,38 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,17 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H), 6,80 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 5,58 (s, 1H), 3,07 (s, 3H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) δ 165,35, 161,16, 152,94, 145,51, 140,02, 137,04, 132,64, 130,70, 128,21, 126,84, 125,06, 123,07, 22,88, 121,93, 112,54, 107,68, 72,43, 57,08.

EI-MS m/z : 431 [M^{*+}]

4-(4-Brombenzyloxy)-2-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol (21)

Synthese aus **9** und 4-Brom-benzylbromid und einer Spatelspitze Natriumiodid nach Route A, 49% Ausbeute.

Das Produkt ist ein rotes, amorphes Pulver.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8,17 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,80 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H), 7,53 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,40 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,71 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 5,58 (s, 2H), 3,07 (s, 6H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) δ 165,35, 161,16, 152,94, 145,51, 140,02, 137,04, 132,64, 130,70, 128,21, 126,84, 125,06, 123,07, 121,93, 112,54, 107,68, 72,43, 41,08, 30,62.

EI-MS m/z : 511 [M^{*+} (^{81}Br)]; 509 [M^{*+} (^{79}Br)]

4-(n-Octyloxy)-5-(4-methoxyphenyl)-2-(2-tienyl)-1,3-thiazol (25a):

Synthese aus **24** und 1-Bromoctan nach Route B, 36% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelb-oranges, amorphes Pulver.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7,65 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,45 (dd, $J = 3,7, 1,0$ Hz, 1H), 7,34 (dd, $J = 5,0, 1,0$ Hz, 1H), 7,06 (dd, $J = 5,0, 3,7$ Hz, 1H), 6,92 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 4,45 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 3,83 (s, 3H), 1,90 – 1,75 (m, 2H), 1,41 – 1,25 (m, 8H), 0,89 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) δ 158,43, 158,03, 153,31, 138,14, 128,23, 127,93, 127,18, 125,37, 124,16, 114,33, 110,58, 57,94, 31,81; 29,42; 29,38; 29,32; 26,11; 22,44; 14,12.

EI-MS m/z : 401 [M^{*+}]

4-(n-Octadecyloxy)-5-(4-methoxyphenyl)-2-(2-tienyl)-1,3-thiazol (25b):

Synthese aus **24** und 1-Bromoctadecan nach Route B, 18% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelb-oranger, harziger Feststoff.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 7,63 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 7,44 (dd, $J = 3,5, 1,2$ Hz, 1H), 7,34 (dd, $J = 5,1, 1,0$ Hz, 1H), 7,07 (dd, $J = 5,0, 3,6$ Hz, 1H), 6,97 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 4,42 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 3,80 (s, 3H), 1,87 – 1,71 (m, 2H), 1,59-1,33 (m, 30H), 0,92 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) δ 158,41, 158,06, 153,30, 138,12, 128,18, 127,95, 127,14, 125,34, 124,16, 114,32, 110,58, 57,91, 31,94; 29,72; 29,66; 29,46; 29,31; 25,98; 22,75; 14,11, 9,30.(Überlagerung von vielen Signalen)

EI-MS m/z : 541 [M^{*+}]

(5-Methyl-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäureethylester (28b):

Synthese aus **27b** und 6-Brom-hexansäureethylester nach Route A, 64% Ausbeute.

Das Produkt ist ein oranger, amorpher Feststoff.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,24 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,98 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 4,36 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 4,13 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 2,44 – 2,23 (m, 5H), 1,79 (dd, $J = 14,7, 6,9$ Hz, 2H), 1,71 (dd, $J = 15,4, 7,6$ Hz, 2H), 1,57 – 1,45 (m, 2H), 1,25 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 173,62, 161,00, 155,86, 147,73, 139,51, 125,64, 124,27, 110,01, 70,43, 60,23, 34,28, 29,22, 25,56, 24,72, 14,25, 9,45.

EI-MS m/z : 378 [M^{*+}]

(5-Methyl-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäureethylester (28c):

Synthese aus **27c** und 6-Brom-hexansäureethylester nach Route A, 73% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelbes Öl.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,58 (d, $J = 4,3$ Hz, 1H), 8,07 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,76 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,66 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,56 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,46 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,36 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,26 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,16 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,06 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 6,96 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 6,86 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 6,76 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 6,66 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 6,56 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 6,46 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 6,36 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 6,26 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 6,16 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 6,06 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 5,96 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 5,86 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 5,76 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 5,66 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 5,56 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 5,46 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 5,36 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 5,26 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 5,16 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 5,06 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 4,96 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 4,86 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 4,76 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 4,66 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 4,56 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 4,46 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 4,36 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 4,26 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 4,16 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 4,06 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 3,96 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 3,86 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 3,76 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 3,66 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 3,56 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 3,46 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 3,36 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 3,26 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 3,16 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 3,06 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 2,96 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 2,86 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 2,76 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 2,66 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 2,56 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 2,46 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 2,36 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 2,26 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 2,16 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 2,06 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 1,96 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 1,86 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 1,76 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 1,66 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 1,56 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 1,46 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 1,36 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 1,26 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 1,16 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 1,06 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 0,96 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 0,86 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 0,76 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 0,66 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 0,56 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 0,46 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 0,36 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 0,26 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 0,16 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 0,06 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 0,00 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H).

= 7,4 Hz, 1H), 7,26 (dd, $J = 6,1, 4,2$ Hz, 1H), 4,36 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 2,48 – 2,37 (m, 2H), 2,33 (s, 3H), 1,93 – 1,69 (m, 4H), 1,65 – 1,49 (m, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 179,36, 160,28, 159,11, 151,31, 149,06, 137,11, 123,72, 118,95, 110,53, 70,25, 33,97, 29,21, 25,49, 24,45, 9,52.

EI-MS m/z : 334 [M^{*+}]

5-(4-Bromphenyl)-2-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäureethylester (31a):

Synthese aus **30a** und 6-Brom-hexansäureethylester nach Route A, 72% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber, amorpher Feststoff.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,78 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,58 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,45 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,70 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 4,50 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 4,13 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 3,03 (s, 6H), 2,34 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 1,92 – 1,80 (m, 2H), 1,79 – 1,66 (m, 2H), 1,60 – 1,47 (m, 2H), 1,25 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) δ 173,79, 159,21, 155,55, 145,50, 131,72, 131,56, 127,95, 127,11, 119,23, 112,80, 112,11, 107,63, 70,37, 60,39, 40,50, 34,44, 29,45, 25,84, 24,87, 14,40.

EI-MS m/z : 518 [M^{*+} (^{81}Br)]; 516 [M^{*+} (^{79}Br)]

5-(4-Bromphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäureethylester (31b):

Synthese aus **30b** und 6-Brom-hexansäureethylester nach Route A, 83% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber, amorpher Feststoff.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,30 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 8,07 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,64 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 7,53 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 4,56 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 4,15 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 2,37 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 1,98 – 1,85 (m, 2H), 1,82 – 1,69 (m, 2H), 1,63 – 1,47 (m, 2H), 1,27 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 173,53, 160,05, 156,87, 148,16, 138,92, 131,91, 130,09, 128,32, 126,01, 124,37, 120,87, 113,19, 77,43, 77,21, 77,01, 76,58, 70,73, 60,28, 34,22, 29,18, 25,63, 24,65, 14,25.

EI-MS m/z : 520 [M^{*+} (^{81}Br)]; 518 [M^{*+} (^{79}Br)]

5-(4-Bromphenyl)-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäureethylester (31c):

Synthese aus **30c** und 6-Brom-hexansäureethylester nach Route A, 79% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber, amorpher Feststoff.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,58 (d, $J = 4,3$ Hz, 1H), 8,10 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,77 (td, $J = 7,8, 1,7$ Hz, 1H), 7,65 (d, $J = 8,65$ Hz, 2H), 7,49 (d, $J = 8,65$ Hz, 2H), 7,33 – 7,27 (m,

¹H), 4,52 (t, J = 6,5 Hz, 2H), 4,13 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 2,34 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 1,95 - 1,82 (m, 2H), 1,81 - 1,67 (m, 2H), 1,54 (m, 2H), 1,25 (t, J = 7,1 Hz, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 173,76, 160,93, 159,70, 151,22, 149,60, 137,11, 131,91, 130,99, 128,42, 124,43, 120,45, 119,20, 113,30, 70,48, 60,41, 34,40, 29,36, 25,80, 24,83, 14,40.

EI-MS m/z: 476 [M^{•+} (⁸¹Br)]; 474 [M^{•+} (⁷⁹Br)] 335 [M[•] + H⁺ - C₁₄H₉⁸¹BrN₂O]; 143 [C₈H₁₅O₂^{•+}].

5-(4-Bromphenyl)-4-ethoxy-2-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-1,3-thiazol (37a):

Synthese aus **30a** und Ethyliodid nach Route A, 90% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber, amorpher Feststoff.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 7,81 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,62 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,43 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 6,65 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 4,38 (q, J = 7,3 Hz, 2H) 1,59 (t, J = 7,4 Hz, 3H).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 173,81, 159,24, 155,62, 145,51, 132,07, 131,86, 125,86, 125,01, 119,29, 113,53, 113,14, 107,65, 70,48, 14,89.

EI-MS m/z: 406 [M^{•+} (⁸¹Br)]; 404 [M^{•+} (⁷⁹Br)]

5-(4-Bromphenyl)-4-ethoxy-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol (37b):

Synthese aus **30b** und Ethyliodid nach Route A, 92% Ausbeute.

Das Produkt sind gelb-orange Nadeln.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,32 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 8,08 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,61 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 7,59 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 4,51 (q, J = 7,3 Hz, 2H) 1,52 (t, J = 7,3 Hz, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 173,57, 160,02, 156,81, 148,21, 138,95, 131,92, 130,11, 128,31, 126,21, 124,34, 120,93, 113,24, 70,75, 14,95.

EI-MS m/z: 362 [M^{•+} (⁸¹Br)]; 360 [M^{•+} (⁷⁹Br)]

5-(4-Bromphenyl)-4-ethoxy-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol (37c):

Synthese aus **30c** und Ethyliodid nach Route A, 90% Ausbeute.

Das Produkt sind gelbe, stäbchenförmige Kristalle.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,57 (d, J = 4,3 Hz, 1H), 8,12 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,77 (td, J = 7,8 Hz, 1,7 Hz, 1H), 7,67 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,54 (d, J = 8,5 Hz, 2H), 7,31 (dd, J = 7,6 Hz, 1,1 Hz, 1H), 4,54 (q, J = 7,3 Hz, 2H) 1,49 (t, J = 7,1 Hz, 3H).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) δ 160,69, 159,34, 151,18, 149,42, 137,73, 136,87, 131,45, 127,45, 124,51, 119,25, 112,81, 91,94, 67,07, 14,98.

EI-MS m/z: 404 [M^{•+} (⁸¹Br)]; 402 [M^{•+} (⁷⁹Br)]

5-(4-Bromphenyl)-4-(methoxymethoxy)-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol (40a):

Synthese aus **24** und (Chlormethyl)methylether nach Route A, 70% Ausbeute.

Das Produkt ist ein roter Feststoff.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,30 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 8,08 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,67 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 7,55 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 5,68 (s, 2H), 3,54 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 157,85, 157,65, 148,29, 138,69, 132,01, 129,63, 128,58, 126,20, 124,36, 121,35, 115,32, 95,83, 57,39.

EI-MS m/z : 378 [M^{*+} (^{81}Br)]; 376 [M^{*+} (^{79}Br)]

4-((*tert*-Butyldimethylsilyl)-oxy)-5-(4-Bromphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol (40b):

Die Synthese wird analog der Vorschrift von *Calderón-Ortiz* durchgeführt[65]:

Es werden 9,61 g (25,5 mmol, 1 Äq.) **30b**, 3,50 g (51,42 mmol, 2 Äq.) Imidazol und 4,65 g (30,86 mmol, 1,2 Äq.) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid in 450 mL wasserfreien Dichlormethan gelöst und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird über ein kurzes Silicapad filtriert und das Filtrat mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel destillativ entfernt und der zurückbleibende Feststoff *in vacuo* getrocknet.

Das Produkt wird als fasriger, gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 96%

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,29 (2H, d), 8,02 (2H, d), 7,65 (d, 2H), 7,52 (d, 2H), 1,05 (9H, s), 0,41 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 157,10, 156,42, 148,16, 138,95, 131,87, 130,32, 128,23, 125,99, 124,46, 120,80, 114,54, 26,03, 15,21.

EI-MS m/z : 492 [M^{*+} (^{81}Br)]; 490 [M^{*+} (^{79}Br)]

5-(4-Bromphenyl)-4-((trimethylsilyl)-oxy)-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol (40c):

Die Synthese wird nach der Vorschrift von **40b** durchgeführt.

Das Produkt ist ein gelber Feststoff. Ausbeute 45%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,27 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 8,06 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,68 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,51 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 0,28 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 158,31, 157,41, 148,35, 138,52, 131,17, 130,92, 128,21, 125,73, 124,17, 120,20, 114,51, -3,1.

EI-MS m/z : 450 [M^{*+} (^{81}Br)]; 448 [M^{*+} (^{79}Br)]

5-(4-Bromphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-4-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)-1,3-thiazol (40d):

Die Synthese wurde analog der Vorschrift von *Lesac at al.* durchgeführt [147]:

Es werden 1g **30b** (2,65 mmol, 1 Äq.), 1,11 g DHP (13,2 mmol, 5 Äq.) und eine Spatel-

spitze Toluolsulfonsäure in 10 mL frisch kethylliertem THF gelöst und für fünf Stunden unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Anschließend werden 1 mL TEA zugegeben und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL Aceton aufgenommen, mit 10 mL 1M NaOH-Lösung versetzt und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und 10 mL Wasser zugegeben. Zur Reaktionslösung werden unter starkem Rühren 10 mL NaHSO₄-Lösung zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die Extrakte werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird *in vacuo* getrocknet. Ausbeute: 57%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,31 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 8,05 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 7,70 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,48 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 5,68 (t, 1H), 3,68 - 3,75 (m, 2H) 1,48 - 2,21 (m, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 156,32, 157,37, 148,31 138,34, 131,06, 129,99, 128,07, 125,53, 124,03, 120,29, 114,28, 97,8, 68,8, 62,3, 30,6, 25,3, 19,4.

EI-MS m/z: 462[M⁺⁺ (⁸¹Br)]; 460 [M⁺⁺ (⁷⁹Br)]

10.3.3 Synthese der Carbonsäuren

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Verseifung Variante A:

200 mg KOH (4 Äq.) werden in 5 mL wasserfreiem Ethanol suspendiert und das Reaktionsgefäß mit einem Calciumchlorid-Trockenrohr verschlossen. Die Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt, bis der Feststoff vollständig gelöst vorliegt. Anschließend werden 500 mg Alkansäureester (1 Äq.) zugegeben, das Reaktionsgefäß wieder verschlossen und für weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird in 50 mL Wasser pipettiert und langsam mit halbkonzentrierter Essigsäure auf pH 6 gebracht. Es wird mit DCM extrahiert und die organische Phase intensiv mit Wasser neutral, und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der resultierende Feststoff *in vacuo* getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Verseifung Variante B:

Die Synthese wurde analog der von *Habenicht* beschriebenen Methode[78] durchgeführt: 500 mg (1 Äq.) Alkansäureester werden mit 200 mg (4 Äq.) KOH vorgelegt und einem Lösungsmittelgemisch aus 20 mL Ethanol und 10 mL Wasser suspendiert/gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden auf 80°C erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wurden eventuell ausgefallenes Produkt durch Zugabe von weiteren 5 mL Wasser gelöst

und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird langsam mit verdünnter HCl angesäuert, bis die Fällung des Produktes einsetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen und der entstandene Feststoff filtriert. Der Filterkuchen wird mit Wasser gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet.

(5-phenyl-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-2-oxo-essigsäure (3a):

Synthese aus **2a** nach Route B, 99% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelbes, amorphes Pulver. 204°C

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,78 (d, J = 4,3 Hz, 1H), 8,32 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 8,16 - 8,03 (m, 3H), 7,64 (t, J = 7,5 Hz, 3H), 7,51 (t, J = 7,4 Hz, 1H), 5,33 (s, 2H).

DEI-MS m/z: 312 [M⁺], 254 [M⁺ - C₂H₃O₂], 121 [M⁺ - C₁₀H₈NO₃].

UV/vis (MeOH): λ_{max} (log ε): 377 nm (4,34).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc}): 450 nm (377 nm).

(5-Phenyl-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäure (3b):

Synthese aus **2b** nach Route A, 95% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelbes, amorphes Pulver. Schmelzpunkt: 168°C

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,59 (d, J = 4,3 Hz, 1H), 8,10 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,84 - 7,68 (m, 3H), 7,37 (t, J = 7,7 Hz, 2H), 7,33 - 7,14 (m, 3H), 4,53 (t, J = 6,5 Hz, 2H), 2,40 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 1,96 - 1,84 (m, 2H), 1,82 - 1,72 (m, 2H), 1,65 - 1,54 (m, 2H).

DEI-MS m/z: 368 [M⁺], 254 [M⁺ - C₆H₁₁O₂], 121 [M⁺ - C₁₄H₁₆NO₃].

UV/vis (MeOH): λ_{max} (log ε): 377 nm (4,3).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc}): 450 nm (377 nm).

(5-phenyl-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-11-oxo-undecansäure (3c):

Synthese aus **2c** nach Route A, 80% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelbes, amorphes Pulver. Schmelzpunkt: 76°C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,59 (ddd, J = 4,7, 1,5, 0,8 Hz, 1H), 8,11 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,84 - 7,73 (m, 3H), 7,38 (dd, J = 10,6, 4,9 Hz, 2H), 7,31 - 7,21 (m, 3H), 4,51 (t, J = 6,6 Hz, 2H), 2,39 - 2,29 (m, 2H), 1,92 - 1,77 (m, 2H), 1,67 - 1,56 (m, 2H), 1,56 - 1,43 (m, 2H), 1,43 - 1,18 (m, 13H).

DEI-MS m/z: 438 [M⁺], 254 [M⁺ - C₁₁H₂₁O₂], 121 [M⁺ - C₁₉H₂₆NO₃].

UV/vis (MeOH): λ_{max} (log ε): 377 nm (4,26).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc}): 450 nm (377 nm).

((4-(4-Butoxy-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-5-yl)-phenyl)-sulfonamido)-undecansäure 6:

Synthese aus **5**, Route A, 95% Ausbeute.

Das Produkt ist ein hellgelber Feststoff. Schmelzpunkt: 96°C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,61 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H), 8,12 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,91 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 7,87 – 7,75 (m, 2H), 7,39 – 7,28 (m, 1H), 4,76 (t, $J = 6,1$ Hz, 1H), 4,57 (t, $J = 6,6$ Hz, 1H), 2,96 (dd, $J = 13,2, 6,7$ Hz, 1H), 2,32 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 1,95 – 1,76 (m, 1H), 1,66 – 1,38 (m, 3H), 1,23 (d, $J = 11,2$ Hz, 6H), 1,01 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 178,80, 162,19, 160,80, 150,79, 149,46, 137,07, 137,02, 136,47, 127,49, 126,75, 124,60, 119,31, 112,24, 70,64, 43,17, 33,86, 31,58, 29,51, 29,22, 29,15, 29,04, 28,92, 26,40, 24,61, 19,29, 13,82.

ESI (pos.)-MS m/z : 574,2 [$\text{M}^{*+} + \text{H}^+$], 596,3 [$\text{M}^{*+} + \text{Na}^+$]

UV/vis (MeOH): λ_{max} ($\log \epsilon$): 288 nm (3,89), 383 (4,40).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc} , ϕ_{Fl}): 451 nm (375, 0,76 nm).

(2-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-2-oxo-essigsäure (11a):

Synthese aus **10a** nach Route A, 96% Ausbeute.

Das Produkt ist ein rotes, amorphes Pulver. Schmelzpunkt: 233°C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,23 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,89 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,71 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 6,77 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 5,08 (s, 2H), 3,00 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 171,35, 164,10, 161,34, 152,86, 143,39, 139,72, 128,01, 125,66, 124,13, 112,02, 104,21, 70,08, 49,67, 26,21.

EI-MS m/z : 399 [M^{*+}]

(2-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäure (11b):

Synthese aus **10b** und 1-Bromooctadecan nach Route A, 99% Ausbeute.

Das Produkt ist ein rot-schwarze Plättchen mit grünlichem Glanz. Schmelzpunkt: 200°C

^1H NMR (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 12,19 – 11,76 (m, 1H), 8,22 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,84 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,76 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 6,78 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 4,53 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H), 3,01 (s, 6H), 2,26 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H), 1,93 – 1,73 (m, 2H), 1,69 – 1,42 (m, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 173.54, 164.34, 161.11, 151.85, 144.38, 139.48, 127.30, 125.75, 124.13, 111.74, 106.24, 70.55, 40.26, 34.23, 29.25, 25.68, 24.68.

EI-MS m/z : 455 [M^{*+}]

UV/vis (MeOH): λ_{max} ($\log \epsilon$): 450 nm (4,56).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{\max} (λ_{exc} , ϕ_{FI}): 615 nm (450).

RKSA: FO5757

(2-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-11-oxo-undecansäure (11c):

Synthese aus **10c** nach Route A, 80% Ausbeute.

Das Produkt ist ein rotes, amorphes Pulver. Schmelzpunkt: 155°C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,18 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,82 (dd, J = 9,0, 2,0 Hz, 4H), 7,20 (t, J = 9,0 Hz, 2H), 6,73 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 4,57 (t, J = 6,6 Hz, 2H), 3,06 (s, 6H), 2,30 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 1,94 – 1,81 (m, 2H), 1,57 (m, 4H), 1,31 (m, 10H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 174.35, 164.22, 161.37, 151.75, 144.48, 139.54, 129.02, 128.21, 127.32, 125.77, 125.28, 124.10, 111.90, 106.26, 70.98, 40.32, 34.08, 29.46, 29.37, 29.24, 29.23, 29.15, 26.05, 24.92, 21.48.

EI-MS m/z : 525 [M^{*+}]

4-(((2-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)oxy)methyl)-benzoesäure (15)

50 mg **14b** werden in 4 mL DCM gelöst und 2 mL TFA zugegeben. Das Reaktionsgefäß mit einem Blasenähler verschlossen und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittelgemisch im Unterdruck destillativ entfernt und der Rückstand in 40 mL DCM gelöst. Die Lösung wird mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und, wenn nötig, wird das Rohprodukt chromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, 5/1), 90% Ausbeute.

Das Produkt ist ein rot-brauner Feststoff. Schmelzpunkt: 185°C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.24 – 8.19 (m, 2H), 8.13 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 7.85 – 7.63 (m, 4H), 7.52 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 6.87 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 5,74 (s, 2H) 4,65 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 173,91, 164,62, 160,37, 151,52, 144,39, 140,53, 135,72, 132,76, 129,22, 128,30, 126,09, 123,83, 123,21, 120,82, 113,08, 107,46, 81,65, 72,63, 28,15

EI-MS m/z : 461 [M^{*+}]

UV/vis (MeOH): λ_{\max} ($\log \epsilon$): 405 nm (3,59).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{\max} (λ_{exc} , ϕ_{FI}): 612 nm (450).

(5-Methyl-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäure (29b):

Synthese aus **28b** nach Route A, 87% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelb-oranger Feststoff. Schmelzpunkt: 98°C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,25 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,99 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 2,34 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 178,97, 160,95, 155,88, 147,71, 139,48, 125,64, 124,29, 110,06, 70,33, 33,79, 29,17, 25,44, 24,39, 9,47.

EI-MS m/z : 350 [M^{*+}]

UV/vis (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ): 393 nm (4,44).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (λ_{exc}): 588 nm (390 nm).

(5-Methyl-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-undecansäure (29c):

Synthese aus **28c** nach Route A, 91% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber Feststoff. Schmelzpunkt: 53°C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,61 (d, $J = 4,5$ Hz, 1H), 8,09 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,82 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,31 (dd, $J = 11,3, 4,5$ Hz, 1H), 2,47 – 2,35 (m, 2H), 2,33 (s, 3H), 1,89 – 1,69 (m, 4H), 1,61 – 1,49 (m, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 178,72, 160,53, 150,54, 148,27, 138,05, 123,82, 119,39, 111,35, 70,35, 40,64, 33,90, 29,17, 25,46, 24,44, 9,59.

EI-MS m/z : 306 [M^{*+}]

UV/vis (MeOH): λ_{max} (log ϵ): 342 nm (4,05).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc}): 422 nm (340 nm).

5-(4-Bromphenyl)-2-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-11-oxo-undecansäure (32a):

Synthese aus **31a** nach Route A, 91% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber Feststoff. Schmelzpunkt: 214°C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,80 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H), 7,60 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7,47 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H), 6,74 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 4,52 (t, $J = 6,5$ Hz, 1H), 4,15 (q, $J = 7,1$ Hz, 1H), 2,36 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 1,97 – 1,82 (m, 1H), 1,82 – 1,68 (m, 1H), 1,62 – 1,49 (m, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 173,63, 159,07, 131,56, 127,81, 126,96, 119,09, 111,97, 70,23, 40,36, 34,29, 29,31, 25,69, 24,72.

EI-MS m/z : 490 [M^{*+} (^{81}Br)]; 488 [M^{*+} (^{79}Br)]

UV/vis (MeOH): λ_{max} (log ϵ): 391 nm (4,64).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc}): 485 nm (390 nm).

5-(4-Bromphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäure (32b):

Synthese aus **31b** nach Route A, 92% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelb-oranger Feststoff. Schmelzpunkt: 205°C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,30 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 8,07 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,64 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 7,53 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 4,56 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 4,15 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 2,37 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 1,98 – 1,85 (m, 2H), 1,82 – 1,69 (m, 2H), 1,63 – 1,47 (m, 2H), 1,27 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 173,53, 160,05, 156,87, 148,16, 138,92, 131,91, 130,09, 128,32, 126,01, 124,37, 120,87, 113,19, 70,73, 34,22, 29,18, 25,63, 24,65.

EI-MS m/z : 492 [M^{*+} (^{81}Br)]; 490 [M^{*+} (^{79}Br)]

UV/vis (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ): 423 nm (4,48).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (λ_{exc}): 615 nm (420 nm).

5-(4-Bromphenyl)-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäure (32c):

Synthese aus **31c** nach Route A, 95% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber Feststoff. Schmelzpunkt: 164°C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,63 (d, $J = 4,2$ Hz, 1H), 8,13 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 8,00 – 7,92 (m, 1H), 7,82 (td, $J = 7,8, 1,7$ Hz, 1H), 7,71 – 7,64 (m, 2H), 7,55 – 7,47 (m, 2H), 7,34 (ddd, $J = 7,5, 4,9, 1,1$ Hz, 1H), 4,55 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 2,43 (dd, $J = 13,9, 6,4$ Hz, 2H), 1,98 – 1,87 (m, 2H), 1,87 – 1,73 (m, 2H), 1,66 – 1,57 (m, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 173,64, 160,123, 159,70, 151,22, 149,60, 137,35, 131,79, 128,32, 124,41, 120,32, 119,20, 113,30, 70,35, 33,60, 29,16, 25,57, 24,38.

EI-MS m/z : 448 [M^{*+} (^{81}Br)]; 446 [M^{*+} (^{79}Br)]

UV/vis (MeOH): λ_{max} (log ϵ): 375 nm (4,45).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc}): 455 nm (370 nm).

2-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-5-(4'-methoxybiphenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäure (34a):

Synthese aus **33a** nach Route A, 91% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelb-grünlicher Feststoff. Schmelzpunkt: 178°C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,79 (dd, $J = 10,9, 8,7$ Hz, 4H), 7,57 (dd, $J = 8,6, 2,9$ Hz, 4H), 6,99 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 6,73 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 4,53 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 3,87 (d, $J =$

5,3 Hz, 3H), 3,04 (s, 6H), 2,41 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 1,98 – 1,84 (m, 2H), 1,77 (dt, $J = 14,9$, 7,3 Hz, 2H), 1,69 – 1,53 (m, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 176,35, 159,05, 158,78, 151,46, 137,95, 133,33, 127,84, 126,88, 126,72, 114,22, 111,83, 108,68, 70,09, 55,34, 40,27, 29,32, 25,63, 24,44.

EI-MS m/z : 516 [M^{*+}]

UV/vis (MeOH): λ_{max} (log ϵ): 396 nm (4,88).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc}): 496 nm (395 nm).

5-(4'-Methoxybiphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäure (34b):

Synthese aus **24** nach Route A, 92% Ausbeute.

Das Produkt ist ein rot-brauner Feststoff. Schmelzpunkt: 170°C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,39 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 8,17 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 7,91 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,75 – 7,64 (m, 4H), 7,10 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 4,67 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 3,97 (s, 3H), 2,62 – 2,45 (m, 2H), 2,12 – 1,96 (m, 2H), 1,88 (dt, $J = 14,9$, 7,3 Hz, 2H), 1,80 – 1,61 (m, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 178,75, 159,39, 139,51, 139,17, 132,91, 129,49, 127,97, 127,32, 126,96, 125,94, 124,41, 114,37, 70,58, 55,42, 33,77, 29,23, 25,61, 24,42.

EI-MS m/z : 518 [M^{*+}]

UV/vis (MeOH): λ_{max} (log ϵ): 426 nm (4,65).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc}): 484 nm (425 nm).

5-(4'-Methoxybiphenyl)-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäure (34c):

Synthese aus **24** nach Route A, 94% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber Feststoff. Schmelzpunkt: 164°C

^1H NMR (300 MHz, Aceton d_6) δ 8,62 (d, $J = 4,4$ Hz, 1H), 8,15 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 8,02 – 7,86 (m, 3H), 7,68 (dd, $J = 12,6$, 5,6 Hz, 4H), 7,52 – 7,40 (m, 1H), 7,05 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 4,60 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 3,86 (s, 3H), 2,36 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,78 – 1,59 (m, 4H), 1,41 – 1,30 (m, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 176,35, 159,21, 158,55, 151,50, 145,72, 137,56, 133,95, 127,84, 126,23, 126,72, 114,16, 112,83, 108,68, 70,09, 55,44, 40,27, 29,32, 25,63, 24,87.

EI-MS m/z : 474 [M^{*+}]

UV/vis (Tol): λ_{max} (log ϵ): 393 nm (4,64).

Fluoreszenz (Tol): λ_{max} (λ_{exc}): 479 nm (395 nm).

10.3.4 Synthese der Sulfonsäuren

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Sulfonierung Variante A:

100 mg Thiazol werden in dem kleinstmöglichen Volumen an Eisessig (mind. 3 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 5°C gekühlt. Es werden 10 mL 95%ige Schwefelsäure zugegeben und für 30 Minuten bei 5°C gerührt. Das Eisbad wird entfernt und für 2 Stunden bei Raumtemperatur, und weitere 18 Stunden bei 50°C gerührt. Die erkaltete Reaktionslösung wird in 100 mL Wasser gegossen, für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und intensiv mit THF/Essigester extrahiert. Die Extrakte werden zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Produkt *in vacuo* getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Sulfonierung Variante B:

100 mg Thiazol werden in 10 mL 95%ige Schwefelsäure gelöst und für 18 Stunden bei 50°C gerührt. Die erkaltete Reaktionslösung wird in 100 mL Wasser gegossen, für 30 Minuten gerührt und intensiv mit THF/Essigester extrahiert. Die Extrakte werden mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Produkt wird abschließend *in vacuo* getrocknet.

4-(((2-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)oxy)methyl)-phenylsulfonsäure (17):

Synthese aus **16** nach Route A, Ausbeute: Spuren.

Das Produkt ist ein schwarzer Feststoff.

ESI(neg.)-MS *m/z*: 510 [M^{*-}]

4-(*n*-Octyloxy)-5-(4-(3-sulfonyl)methoxyphenyl)-2-(2-(5-sulfonyl)thienyl)-1,3-thiazol (26a):

Synthese aus **25a** nach Route B, % Ausbeute: konnte nicht aus der wässrigen Phase extrahiert werden

ESI(neg.)-MS *m/z*: 560 [M^{*-}], 480 [M^{*-}-SO₃H]

4-(*n*-Octadecyloxy)-5-(4-(3-sulfonyl)methoxyphenyl)-2-(2-(5-sulfonyl)thienyl)-1,3-thiazol (26b):

Synthese aus **25b** nach Route B, 15% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber, amorpher Feststoff.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,01 (s, 1H), 7,91 - 7,74 (m, 2H), 7,64 (d, *J* = 6,1, 1H), 7,02 - 6,94 (m, 2H), 4,42 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 3,79 (s, 3H), 1,91 - 1,73 (m, 2H), 1,40 - 1,26 (m, 30H), 0,92 (t, *J* = 6,5 Hz, 3H).

EI-MS m/z: 701 [M^{*+}]

2-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-5-(3'-sulfonyl-4'-Methoxybiphenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-11-oxo-undecansäure (35a):

Synthese aus **34a** nach Route A, 25% Ausbeute.

Das Produkt ist ein grün-gelbes Pulver. Schmelzpunkt: <300°C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,79 (dd, $J = 10,9, 8,7$ Hz, 4H), 7,57 (dd, $J = 8,6, 2,9$ Hz, 4H), 6,99 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 6,73 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 4,53 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 3,87 (d, $J = 5,3$ Hz, 3H), 3,04 (s, 6H), 2,41 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 1,98 – 1,84 (m, 2H), 1,77 (dt, $J = 14,9, 7,3$ Hz, 2H), 1,69 – 1,53 (m, 3H).

EI-MS m/z: 610 [M^{*+}]

UV/vis (MeOH): λ_{max} (log ϵ): 397 nm (/).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc}): 496 nm (397 nm).

5-(3'-sulfonyl-4'-Methoxybiphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäure (35b):

Synthese aus **34b** nach Route B, 39% Ausbeute.

Das Produkt ist ein rot-braunes Pulver. Schmelzpunkt: <300°C

^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8,39 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 8,29 – 8,20 (m, 3H), 7,92 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,81 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,73 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,24 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H), 4,66 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H), 4,03 (s, 3H), 2,47 – 2,35 (m, 2H), 2,06 – 1,91 (m, 2H), 1,88 – 1,59 (m, 6H).

EI-MS m/z: 598 [M^{*+}]

UV/vis (MeOH): λ_{max} (log ϵ): 425 nm (/).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc}): 485 nm (425 nm).

5-(3'-sulfonyl-4'-Methoxybiphenyl)-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäure (35c):

Synthese aus **34c** nach Route B, 23% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber, mikrokristalliner Feststoff. Schmelzpunkt: <300°C

^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8,71 (s, 1H), 8,28 (m, 3H), 7,99 – 7,89 (m, 2H), 7,81 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,72 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,22 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H), 4,01 (s, 3H), 3,67 (m, 2H), 2,42 (t, $J = 6,9$ Hz, 2H), 2,02 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 1,67 (s, 2H).

EI-MS m/z: 554

UV/vis (Tol): λ_{\max} (log ϵ): 386 nm (/).

Fluoreszenz (Tol): λ_{\max} (λ_{exc}): 484 nm (386 nm).

10.3.5 Suzuki-Reaktion der Thiazole

2-(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-4-(4-phenyl-benzyloxy)-1,3-thiazol (22):

Die Synthese wurde analog der Vorschrift von Arcadi et al.[129] durchgeführt:

Es werden 360 mg **21** (0,7 mmol, 1 Äq.), 172 mg Phenylboronsäure (1,4mmol, 2 Äq.) und 150 mg K₂CO₃ in 10 mL Toluol vorgelegt und für 30 Minuten entgast. Anschließend werden 16 mg Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (2mol%) zugegeben und die Lösung für zwei Stunden unter einer Schutzgasatmosphäre auf 90°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktion mit 5mL einer gesättigten NH₄Cl-Lösung gequenchet. Es werden 20 mL Ethylacetat zugegeben und die Phasen separiert. Die organische Phase wird sukzessive mit Na₂CO₃-Lösung, Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und abschließend mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt chromatografisch (Kieselgeel, CHCl₃/Hept: 5/1) gereinigt. Ausbeute 62% Das Produkt ist ein rot-brauner, amorpher Feststoff.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,18 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,85 (d, J = 8,5 Hz, 4H), 7,69 – 7,56 (m, 6H), 7,45 (t, J = 7,3 Hz, 2H), 7,18 (d, J = 7,5 Hz, 1H), 6,78 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 5,69 (s, 2H), 3,09 (d, J = 7,2 Hz, 6H).

EI-MS m/z: 507 [M^{•+}]

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Kreuzkupplung der 5-Bromphenyl-Thiazole:

Es werden 300 mg 5-Bromphenyl-Thiazole **32** (1 eq.), 170 mg Kaliumcarbonat (2 eq.) und 192 mg 4-Methoxyphenylboronsäure (2 eq.) eingewogen und sekuriert. Es werden 30 mL THF zugegeben und für 30 Minuten entgast. Anschließend werden 20 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid (5 mol-%) in das Reaktionsgemisch gegeben und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die Lösung wird mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel destillativ entfernt das Produkt *in vacuo* getrocknet.

2-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-5-(4'-Methoxybiphenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-11-oxo-undecansäureethylester (33a):

Synthese aus **32a** und 4-Methoxyphenylboronsäure, 31% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber Feststoff.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,81 (t, J = 8,4 Hz, 4H), 7,65 – 7,52 (m, 4H), 7,01 (d, J = 8,5 Hz, 2H), 6,77 (t, J = 9,6 Hz, 2H), 4,55 (t, J = 6,5 Hz, 2H), 4,15 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 3,89 (s, 3H), 3,06 (s, 6H), 2,37 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 1,99 – 1,83 (m, 2H), 1,83 – 1,67 (m, 3H), 1,67 – 1,51 (m, 2H), 1,25 (d, J = 7,1 Hz, 3H).

EI-MS m/z : 544 [M^{*+}]

5-(4'-Methoxybiphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäureethylester (33b):

Synthese aus **32b** und 4-Methoxyphenylboronsäure, 56% Ausbeute.

Das Produkt ist ein roter, kristalliner Feststoff.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ 8,32 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 8,10 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 7,84 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,62 (t, J = 8,5 Hz, 4H), 7,03 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 4,59 (t, J = 6,5 Hz, 2H), 4,15 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 3,90 (s, 3H), 2,48 – 2,29 (m, 2H), 2,03 – 1,87 (m, 2H), 1,87 – 1,69 (m, 2H), 1,68 – 1,51 (m, 2H), 1,28 (dd, J = 9,6, 4,7 Hz, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 173,69, 156,32, 148,04, 139,22, 128,00, 127,36, 127,00, 125,98, 124,44, 114,40, 70,70, 55,45, 34,35, 29,31, 25,75, 24,78, 14,33.

EI-MS m/z : 546 [M^{*+}]

5-(4'-Methoxybiphenyl)-2-(2-pyridyl)-1,3-thiazol-4-yl)-6-oxo-hexansäureethylester (33c):

Synthese aus **32c** und 4-Methoxyphenylboronsäure, 48% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelber Feststoff.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,62 (d, J = 4,2 Hz, 1H), 8,13 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,88 – 7,74 (m, 3H), 7,65 – 7,53 (m, 4H), 7,36 – 7,28 (m, 1H), 7,06 – 6,94 (m, 2H), 4,56 (t, J = 6,5 Hz, 2H), 3,87 (d, J = 4,2 Hz, 3H), 2,42 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 2,01 – 1,85 (m, 2H), 1,85 – 1,70 (m, 2H), 1,61 (ddd, J = 14,3, 8,3, 5,1 Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ

EI-MS m/z : 502 [M^{*+}]

10.3.6 Homokupplung der Thiazole

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur HOMO-Kupplung:

Es werden 1 mmol (1 Äq.) 5-Bromphenyl-Thiazol zusammen mit 0,1 mmol $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (10 mol%) vorgelegt und sekuriert. Anschließend wurden 10 mL THF zugegeben und die Reaktionslösung für 15 Minuten entgast. Als letztes wurden 3 mL TBAF-Lösung (1,0 M in THF)

zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden zum Sieden erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC (Kieselgel, CHCl₃/Aceton: 95/5) kontrolliert. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung in 25 mL Wasser gegeben und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Es wird mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt.

4,4'-Bis(4-ethoxy-2-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)thiazol-5-yl)-1,1'-biphenyl (36a):

Synthese aus **37a**, 11% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelbes Pulver.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7,81 (m, 4H), 7,67 (m, 2H), 6,82 – 6,67 (m, 2H), 4,76 – 4,47 (m, 2H), 3,05 (d, J = 2,1 Hz, 6H), 1,56 – 1,46 (m, 3H).

EI-MS m/z: 646 [M⁺]

UV/vis (MeOH): λ_{max} (log ε): 422 nm (4,74).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc}): 485 nm (422 nm).

RKSA: FO6305

4,4'-Bis(4-ethoxy-2-(4-nitrophenyl)thiazol-5-yl)-1,1'-biphenyl (36b):

Synthese aus **37b**, 22% Ausbeute.

Das Produkt ist ein tiefrotes Pulver.

¹H NMR (500 MHz, THF) δ 8,41 – 8,26 (m, 2H), 8,26 – 8,15 (m, 2H), 8,04 – 7,90 (m, 2H), 7,81 – 7,68 (m, 2H), 4,77 – 4,60 (m, 3H), 1,83 – 1,79 (m, 2H), 1,57 – 1,52 (m, 3H).

EI-MS m/z: 650 [M⁺]

UV/vis (MeOH): λ_{max} (log ε): 453 nm (4,72).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{max} (λ_{exc}): 560/585 nm (453 nm).

RKSA: FO6280

4,4'-Bis(4-ethoxy-2-(2-pyridyl)thiazol-5-yl)-1,1'-biphenyl (36c):

Synthese aus **37c**, 15% Ausbeute.

Das Produkt ist ein gelb-bräunliches Pulver.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8,62 (d, J = 4,3 Hz, 2H), 8,15 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 7,91 (d, J = 8,4 Hz, 4H), 7,80 (td, J = 7,8, 1,6 Hz, 2H), 7,66 (t, J = 11,5 Hz, 4H), 7,36 – 7,28 (m, 2H), 4,63 (q, J = 7,0 Hz, 4H), 1,53 (t, J = 7,0 Hz, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 160,21, 159,54, 151,22, 149,38, 148,24, 138,67, 137,83, 137,03, 130,97, 127,54, 127,30, 127,02, 124,13, 123,17, 119,09, 114,46, 66,42, 62,22, 29,71, 15,34, 14,31.

EI-MS m/z : 562 [M^{*+}]

UV/vis (MeOH): λ_{\max} ($\log \epsilon$): 407 nm (4,64).

Fluoreszenz (MeOH): λ_{\max} (λ_{exc}): 472 nm (407 nm).

RKSA: FO4814

Teil III

Anhang

Tabelle 10.1: Crystal data and structure refinement for fo4814.

Identification code	FO4814
Empirical formula	C34 H30 Cl6 N4 O2 S2
Formula weight	803.44
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.5943(2) Å $\alpha = 1.002(1)^\circ$ b = 9.1681(3) Å $\beta = 86.467(2)^\circ$ c = 12.5213(4) Å $\gamma = 73.159(2)^\circ$
Volume	892.27(5) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.495 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.637 mm ⁻¹
F(000)	412
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	2.48 to 27.46°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	5609
Independent reflections	4010 [R(int) = 0.0172]
Completeness to theta = 27.46°	98.5%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4010 / 0 / 278
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0598, wR2 = 0.1409
R indices (all data)	R1 = 0.0680, wR2 = 0.1493
Largest diff. peak and hole	1.278 and -1.274 e.Å ⁻³

Tabelle 10.2: Bond lengths [Å] and angles [°] for fo4814.

S(1)-C(6)	1.719(3)
S(1)-C(8)	1.728(3)
O(1)-C(7)	1.346(3)
O(1)-C(15)	1.446(3)
N(1)-C(5)	1.337(4)
N(1)-C(1)	1.342(4)
N(2)-C(6)	1.317(3)
N(2)-C(7)	1.362(3)

C(1)-C(2)	1.374(5)
C(1)-H(1)	0.90(4)
C(2)-C(3)	1.376(5)
C(2)-H(2)	1.01(4)
C(3)-C(4)	1.385(4)
C(3)-H(3)	0.90(5)
C(4)-C(5)	1.382(4)
C(4)-H(4)	0.91(4)
C(5)-C(6)	1.462(4)
C(7)-C(8)	1.387(3)
C(8)-C(9)	1.458(3)
C(9)-C(14)	1.394(4)
C(9)-C(10)	1.394(4)
C(10)-C(11)	1.382(4)
C(10)-H(10)	0.86(4)
C(11)-C(12)	1.390(4)
C(11)-H(11)	0.97(4)
C(12)-C(13)	1.390(4)
C(12)-C(12)_1	1.484(5)
C(13)-C(14)	1.393(4)
C(13)-H(13)	0.94(4)
C(14)-H(14)	0.94(4)
C(15)-C(16)	1.508(4)
C(15)-H(15B)	1.02(3)
C(15)-H(15A)	1.00(4)
C(16)-H(16C)	0.93(4)
C(16)-H(16B)	0.95(4)
C(16)-H(16A)	0.99(4)
C(1CL)-Cl(1)	1.749(8)
C(1CL)-Cl(2)	1.757(3)
C(1CL)-Cl(3)	1.767(4)
C(1CL)-Cl(1A)	1.794(9)
C(1CL)-H(1CA)	1.0000
C(1CL)-H(1CB)	1.0000
C(6)-S(1)-C(8)	90.52(12)

C(7)-O(1)-C(15)	116.9(2)
C(5)-N(1)-C(1)	116.6(3)
C(6)-N(2)-C(7)	110.0(2)
N(1)-C(1)-C(2)	124.2(3)
N(1)-C(1)-H(1)	115(3)
C(2)-C(1)-H(1)	121(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118.3(3)
C(1)-C(2)-H(2)	119(2)
C(3)-C(2)-H(2)	123(2)
C(2)-C(3)-C(4)	118.9(3)
C(2)-C(3)-H(3)	122(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119(3)
C(5)-C(4)-C(3)	118.7(3)
C(5)-C(4)-H(4)	118(3)
C(3)-C(4)-H(4)	124(3)
N(1)-C(5)-C(4)	123.3(3)
N(1)-C(5)-C(6)	115.9(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.8(3)
N(2)-C(6)-C(5)	124.9(2)
N(2)-C(6)-S(1)	114.78(19)
C(5)-C(6)-S(1)	120.3(2)
O(1)-C(7)-N(2)	121.0(2)
O(1)-C(7)-C(8)	121.8(2)
N(2)-C(7)-C(8)	117.3(2)
C(7)-C(8)-C(9)	131.2(2)
C(7)-C(8)-S(1)	107.41(18)
C(9)-C(8)-S(1)	121.35(19)
C(14)-C(9)-C(10)	116.8(2)
C(14)-C(9)-C(8)	122.4(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120.8(2)
C(11)-C(10)-C(9)	121.8(3)
C(11)-C(10)-H(10)	115(3)
C(9)-C(10)-H(10)	123(3)
C(10)-C(11)-C(12)	121.7(3)
C(10)-C(11)-H(11)	117(2)
C(12)-C(11)-H(11)	122(3)

C(11)-C(12)-C(13)	116.8(2)
C(11)-C(12)-C(12)_1	121.6(3)
C(13)-C(12)-C(12)_1	121.6(3)
C(12)-C(13)-C(14)	121.7(3)
C(12)-C(13)-H(13)	120(3)
C(14)-C(13)-H(13)	118(3)
C(13)-C(14)-C(9)	121.2(2)
C(13)-C(14)-H(14)	118(3)
C(9)-C(14)-H(14)	121(3)
O(1)-C(15)-C(16)	106.2(2)
O(1)-C(15)-H(15B)	110.4(19)
C(16)-C(15)-H(15B)	112.3(19)
O(1)-C(15)-H(15A)	110(2)
C(16)-C(15)-H(15A)	112(2)
H(15B)-C(15)-H(15A)	105(3)
C(15)-C(16)-H(16C)	108(2)
C(15)-C(16)-H(16B)	109(2)
H(16C)-C(16)-H(16B)	113(3)
C(15)-C(16)-H(16A)	108(2)
H(16C)-C(16)-H(16A)	107(3)
H(16B)-C(16)-H(16A)	111(3)
Cl(1)-C(1CL)-Cl(2)	111.8(3)
Cl(1)-C(1CL)-Cl(3)	103.0(3)
Cl(2)-C(1CL)-Cl(3)	109.7(2)
Cl(1)-C(1CL)-Cl(1A)	19.0(3)
Cl(2)-C(1CL)-Cl(1A)	107.1(3)
Cl(3)-C(1CL)-Cl(1A)	121.1(3)
Cl(1)-C(1CL)-H(1CA)	110.7
Cl(2)-C(1CL)-H(1CA)	110.7
Cl(3)-C(1CL)-H(1CA)	110.7
Cl(1A)-C(1CL)-H(1CA)	96.8
Cl(1)-C(1CL)-H(1CB)	119.9
Cl(2)-C(1CL)-H(1CB)	106.0
Cl(3)-C(1CL)-H(1CB)	106.0
Cl(1A)-C(1CL)-H(1CB)	106.0
H(1CA)-C(1CL)-H(1CB)	9.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x-1,-y+1,-z+2

Tabelle 10.3: Crystal data and structure refinement for fo5757.

Identification code	FO5757
Empirical formula	C23 H25 N3 O5 S
Formula weight	455.52
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 7.3881(4) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 22.3609(9) Å $\beta = 104.174(3)^\circ$. c = 13.8209(5) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	2213.76(17) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.367 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.187 mm ⁻¹
F(000)	960
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	2.48 to 27.46°.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 9, -28 ≤ k ≤ 28, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	9609
Independent reflections	4890 [R(int) = 0.0464]
Completeness to theta = 99.9%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6177
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4890 / 0 / 389
Goodness-of-fit on F ²	1.152
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0612, wR2 = 0.1549
R indices (all data)	R1 = 0.0850, wR2 = 0.1663
Largest diff. peak and hole	0.408 and -0.318 e.Å ⁻³

Tabelle 10.4: Bond lengths [Å] and angles [°] for fo5757.

S(1)-C(1)	1.737(3)
S(1)-C(3)	1.745(3)
O(1)-C(2)	1.340(3)
O(1)-C(18)	1.446(3)
O(2)-N(2)	1.224(4)
O(3)-N(2)	1.224(4)

O(4)-C(23)	1.221(3)
O(5)-C(23)	1.306(3)
O(5)-H(105)	0.79(5)
N(1)-C(1)	1.318(3)
N(1)-C(2)	1.356(3)
N(2)-C(7)	1.464(4)
N(3)-C(13)	1.374(4)
N(3)-C(17)	1.444(4)
N(3)-C(16)	1.452(5)
C(1)-C(10)	1.457(4)
C(2)-C(3)	1.380(4)
C(3)-C(4)	1.449(4)
C(4)-C(5)	1.398(4)
C(4)-C(9)	1.405(4)
C(5)-C(6)	1.384(5)
C(5)-H(5)	0.88(4)
C(6)-C(7)	1.376(4)
C(6)-H(6)	0.97(4)
C(7)-C(8)	1.376(4)
C(8)-C(9)	1.371(4)
C(8)-H(8)	0.90(4)
C(9)-H(9)	0.98(4)
C(10)-C(11)	1.399(4)
C(10)-C(15)	1.399(4)
C(11)-C(12)	1.369(4)
C(11)-H(11)	0.93(3)
C(12)-C(13)	1.411(4)
C(12)-H(12)	1.00(3)
C(13)-C(14)	1.408(4)
C(14)-C(15)	1.388(4)
C(14)-H(14)	0.97(3)
C(15)-H(15)	1.12(3)
C(16)-H(16A)	0.92(5)
C(16)-H(16C)	0.90(5)
C(16)-H(16B)	0.99(6)
C(17)-H(17A)	1.03(4)

C(17)-H(17C)	0.92(4)
C(17)-H(17B)	1.02(4)
C(18)-C(19)	1.509(4)
C(18)-H(18B)	1.03(3)
C(18)-H(18A)	1.00(3)
C(19)-C(20)	1.523(4)
C(19)-H(19A)	0.98(3)
C(19)-H(19B)	1.02(3)
C(20)-C(21)	1.531(4)
C(20)-H(20A)	0.98(3)
C(20)-H(20B)	0.98(4)
C(21)-C(22)	1.518(4)
C(21)-H(21B)	1.00(3)
C(21)-H(21A)	0.99(3)
C(22)-C(23)	1.513(4)
C(22)-H(22B)	0.92(3)
C(22)-H(22A)	0.91(3)
C(1)-S(1)-C(3)	90.24(13)
C(2)-O(1)-C(18)	117.3(2)
C(23)-O(5)-H(105)	109(3)
C(1)-N(1)-C(2)	111.3(2)
O(3)-N(2)-O(2)	123.4(3)
O(3)-N(2)-C(7)	118.7(3)
O(2)-N(2)-C(7)	117.9(3)
C(13)-N(3)-C(17)	121.0(3)
C(13)-N(3)-C(16)	120.0(3)
C(17)-N(3)-C(16)	116.4(3)
N(1)-C(1)-C(10)	122.4(2)
N(1)-C(1)-S(1)	113.7(2)
C(10)-C(1)-S(1)	123.9(2)
O(1)-C(2)-N(1)	120.3(2)
O(1)-C(2)-C(3)	122.3(2)
N(1)-C(2)-C(3)	117.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)	129.7(2)
C(2)-C(3)-S(1)	107.5(2)

C(4)-C(3)-S(1)	122.7(2)
C(5)-C(4)-C(9)	117.5(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121.2(3)
C(9)-C(4)-C(3)	121.3(3)
C(6)-C(5)-C(4)	121.7(3)
C(6)-C(5)-H(5)	113(2)
C(4)-C(5)-H(5)	125(2)
C(7)-C(6)-C(5)	118.4(3)
C(7)-C(6)-H(6)	120(2)
C(5)-C(6)-H(6)	121(2)
C(8)-C(7)-C(6)	121.6(3)
C(8)-C(7)-N(2)	118.9(3)
C(6)-C(7)-N(2)	119.5(3)
C(9)-C(8)-C(7)	119.7(3)
C(9)-C(8)-H(8)	118(2)
C(7)-C(8)-H(8)	122(2)
C(8)-C(9)-C(4)	120.9(3)
C(8)-C(9)-H(9)	118(2)
C(4)-C(9)-H(9)	121(2)
C(11)-C(10)-C(15)	118.2(2)
C(11)-C(10)-C(1)	118.0(2)
C(15)-C(10)-C(1)	123.8(2)
C(12)-C(11)-C(10)	121.3(3)
C(12)-C(11)-H(11)	119(2)
C(10)-C(11)-H(11)	119(2)
C(11)-C(12)-C(13)	121.4(3)
C(11)-C(12)-H(12)	118(2)
C(13)-C(12)-H(12)	120.0(19)
N(3)-C(13)-C(14)	121.6(3)
N(3)-C(13)-C(12)	121.1(3)
C(14)-C(13)-C(12)	117.2(3)
C(15)-C(14)-C(13)	121.2(3)
C(15)-C(14)-H(14)	118.0(19)
C(13)-C(14)-H(14)	120.7(19)
C(14)-C(15)-C(10)	120.7(3)
C(14)-C(15)-H(15)	120.2(16)

C(10)-C(15)-H(15)	119.0(16)
N(3)-C(16)-H(16A)	119(3)
N(3)-C(16)-H(16C)	113(3)
H(16A)-C(16)-H(16C)	112(4)
N(3)-C(16)-H(16B)	115(3)
H(16A)-C(16)-H(16B)	97(4)
H(16C)-C(16)-H(16B)	98(4)
N(3)-C(17)-H(17A)	114(2)
N(3)-C(17)-H(17C)	109(3)
H(17A)-C(17)-H(17C)	114(3)
N(3)-C(17)-H(17B)	111(2)
H(17A)-C(17)-H(17B)	103(3)
H(17C)-C(17)-H(17B)	105(3)
O(1)-C(18)-C(19)	106.0(2)
O(1)-C(18)-H(18B)	108.9(16)
C(19)-C(18)-H(18B)	109.9(16)
O(1)-C(18)-H(18A)	109.5(16)
C(19)-C(18)-H(18A)	110.8(16)
H(18B)-C(18)-H(18A)	112(2)
C(18)-C(19)-C(20)	112.4(2)
C(18)-C(19)-H(19A)	105.3(15)
C(20)-C(19)-H(19A)	111.2(16)
C(18)-C(19)-H(19B)	106.3(17)
C(20)-C(19)-H(19B)	109.6(18)
H(19A)-C(19)-H(19B)	112(2)
C(19)-C(20)-C(21)	111.1(2)
C(19)-C(20)-H(20A)	110.8(16)
C(21)-C(20)-H(20A)	108.9(16)
C(19)-C(20)-H(20B)	111(2)
C(21)-C(20)-H(20B)	108(2)
H(20A)-C(20)-H(20B)	108(3)
C(22)-C(21)-C(20)	112.1(2)
C(22)-C(21)-H(21B)	109.1(18)
C(20)-C(21)-H(21B)	110.8(18)
C(22)-C(21)-H(21A)	108.2(18)
C(20)-C(21)-H(21A)	106.2(18)

H(21B)-C(21)-H(21A)	110(2)
C(23)-C(22)-C(21)	114.0(2)
C(23)-C(22)-H(22B)	106.6(19)
C(21)-C(22)-H(22B)	111.9(18)
C(23)-C(22)-H(22A)	106.5(19)
C(21)-C(22)-H(22A)	113.6(19)
H(22B)-C(22)-H(22A)	103(3)
O(4)-C(23)-O(5)	123.6(3)
O(4)-C(23)-C(22)	122.9(3)
O(5)-C(23)-C(22)	113.5(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x-1,-y+1,-z+2

Tabelle 10.5: Crystal data and structure refinement for fo6280.

Identification code	FO6280
Empirical formula	C34 H26 N4 O6 S2
Formula weight	650.71
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.9105(3) Å α = 84.835(2)°. b = 12.8807(4) Å β = 78.997(2)°. c = 13.2528(4) Å γ = 74.728(1).
Volume	1439.11(8) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.502 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.242 mm ⁻¹
F(000)	676
Crystal size	0.122 x 0.108 x 0.088 mm ³
Theta range for data collection	2.22 to 27.48°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	11817
Independent reflections	6503 [R(int) = 0.0282]
Completeness to theta = 98.4%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.6763
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6503 / 0 / 519
Goodness-of-fit on F ²	1.086
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0989
R indices (all data)	R1 = 0.0559, wR2 = 0.1060
Largest diff. peak and hole	0.394 and -0.269 e.Å ⁻³

Tabelle 10.6: Bond lengths [Å] and angles [°] for fo6280.

S(1)-C(7)	1.7247(18)
S(1)-C(9)	1.7320(19)
S(2)-C(24)	1.7170(18)
S(2)-C(22)	1.7310(18)
O(1)-C(8)	1.354(2)
O(1)-C(31)	1.457(2)
O(2)-C(23)	1.351(2)
O(2)-C(33)	1.459(2)

O(3)-N(3)	1.227(2)
O(4)-N(3)	1.226(2)
O(5)-N(4)	1.226(2)
O(6)-N(4)	1.231(2)
N(1)-C(7)	1.316(2)
N(1)-C(8)	1.361(2)
N(2)-C(24)	1.315(2)
N(2)-C(23)	1.359(2)
N(3)-C(3)	1.472(2)
N(4)-C(28)	1.468(2)
C(1)-C(2)	1.389(3)
C(1)-C(6)	1.399(3)
C(1)-H(1)	0.96(2)
C(2)-C(3)	1.382(3)
C(2)-H(2)	0.95(3)
C(3)-C(4)	1.382(3)
C(4)-C(5)	1.386(3)
C(4)-H(4)	0.92(2)
C(5)-C(6)	1.401(3)
C(5)-H(5)	0.98(2)
C(6)-C(7)	1.468(2)
C(8)-C(9)	1.383(3)
C(9)-C(10)	1.463(2)
C(10)-C(15)	1.403(3)
C(10)-C(11)	1.407(3)
C(11)-C(12)	1.388(3)
C(11)-H(11)	0.94(2)
C(12)-C(13)	1.402(2)
C(12)-H(12)	0.92(2)
C(13)-C(14)	1.401(3)
C(13)-C(16)	1.485(2)
C(14)-C(15)	1.385(3)
C(14)-H(14)	0.97(2)
C(15)-H(15)	0.95(2)
C(16)-C(17)	1.398(2)
C(16)-C(21)	1.403(2)

C(17)-C(18)	1.385(2)
C(17)-H(17)	0.93(2)
C(18)-C(19)	1.402(2)
C(18)-H(18)	0.97(2)
C(19)-C(20)	1.401(2)
C(19)-C(22)	1.462(2)
C(20)-C(21)	1.388(3)
C(20)-H(20)	0.93(2)
C(21)-H(21)	0.96(2)
C(22)-C(23)	1.390(2)
C(24)-C(25)	1.470(2)
C(25)-C(30)	1.399(3)
C(25)-C(26)	1.402(3)
C(26)-C(27)	1.387(3)
C(26)-H(26)	0.95(2)
C(27)-C(28)	1.387(3)
C(27)-H(27)	0.93(2)
C(28)-C(29)	1.385(3)
C(29)-C(30)	1.387(3)
C(29)-H(29)	0.92(2)
C(30)-H(30)	0.98(2)
C(31)-C(32)	1.496(3)
C(31)-H(31B)	0.97(3)
C(31)-H(31A)	0.96(3)
C(32)-H(32C)	0.95(3)
C(32)-H(32B)	0.98(3)
C(32)-H(32A)	0.97(3)
C(33)-C(34)	1.504(3)
C(33)-H(33B)	0.96(2)
C(33)-H(33A)	0.98(2)
C(34)-H(34B)	0.97(2)
C(34)-H(34A)	0.96(3)
C(34)-H(34C)	0.96(2)
C(7)-S(1)-C(9)	90.51(9)
C(24)-S(2)-C(22)	90.52(8)

C(8)-O(1)-C(31)	116.62(14)
C(23)-O(2)-C(33)	115.72(14)
C(7)-N(1)-C(8)	110.35(15)
C(24)-N(2)-C(23)	110.27(15)
O(4)-N(3)-O(3)	123.99(16)
O(4)-N(3)-C(3)	118.13(16)
O(3)-N(3)-C(3)	117.88(16)
O(5)-N(4)-O(6)	123.47(16)
O(5)-N(4)-C(28)	118.36(16)
O(6)-N(4)-C(28)	118.16(15)
C(2)-C(1)-C(6)	120.63(18)
C(2)-C(1)-H(1)	120.9(13)
C(6)-C(1)-H(1)	118.5(13)
C(3)-C(2)-C(1)	118.26(18)
C(3)-C(2)-H(2)	121.7(15)
C(1)-C(2)-H(2)	120.0(15)
C(2)-C(3)-C(4)	122.80(17)
C(2)-C(3)-N(3)	119.12(17)
C(4)-C(3)-N(3)	118.08(17)
C(3)-C(4)-C(5)	118.49(18)
C(3)-C(4)-H(4)	119.3(15)
C(5)-C(4)-H(4)	122.2(15)
C(4)-C(5)-C(6)	120.50(18)
C(4)-C(5)-H(5)	118.9(14)
C(6)-C(5)-H(5)	120.6(14)
C(1)-C(6)-C(5)	119.29(17)
C(1)-C(6)-C(7)	121.85(17)
C(5)-C(6)-C(7)	118.86(16)
N(1)-C(7)-C(6)	122.67(16)
N(1)-C(7)-S(1)	114.37(13)
C(6)-C(7)-S(1)	122.95(14)
O(1)-C(8)-N(1)	120.57(16)
O(1)-C(8)-C(9)	122.01(16)
N(1)-C(8)-C(9)	117.42(16)
C(8)-C(9)-C(10)	131.48(17)
C(8)-C(9)-S(1)	107.32(13)

C(10)-C(9)-S(1)	121.11(14)
C(15)-C(10)-C(11)	117.50(16)
C(15)-C(10)-C(9)	120.28(16)
C(11)-C(10)-C(9)	122.22(16)
C(12)-C(11)-C(10)	120.59(17)
C(12)-C(11)-H(11)	119.2(14)
C(10)-C(11)-H(11)	120.2(14)
C(11)-C(12)-C(13)	121.82(17)
C(11)-C(12)-H(12)	117.4(13)
C(13)-C(12)-H(12)	120.8(13)
C(14)-C(13)-C(12)	117.38(16)
C(14)-C(13)-C(16)	121.12(16)
C(12)-C(13)-C(16)	121.48(16)
C(15)-C(14)-C(13)	121.13(17)
C(15)-C(14)-H(14)	118.8(13)
C(13)-C(14)-H(14)	120.0(13)
C(14)-C(15)-C(10)	121.56(17)
C(14)-C(15)-H(15)	118.6(13)
C(10)-C(15)-H(15)	119.7(13)
C(17)-C(16)-C(21)	116.93(16)
C(17)-C(16)-C(13)	121.43(16)
C(21)-C(16)-C(13)	121.63(16)
C(18)-C(17)-C(16)	121.59(17)
C(18)-C(17)-H(17)	117.8(13)
C(16)-C(17)-H(17)	120.6(13)
C(17)-C(18)-C(19)	121.27(17)
C(17)-C(18)-H(18)	118.2(13)
C(19)-C(18)-H(18)	120.5(13)
C(20)-C(19)-C(18)	117.61(16)
C(20)-C(19)-C(22)	122.00(16)
C(18)-C(19)-C(22)	120.34(16)
C(21)-C(20)-C(19)	120.65(17)
C(21)-C(20)-H(20)	118.6(14)
C(19)-C(20)-H(20)	120.7(14)
C(20)-C(21)-C(16)	121.94(17)
C(20)-C(21)-H(21)	117.3(14)

C(16)-C(21)-H(21)	120.7(14)
C(23)-C(22)-C(19)	132.03(16)
C(23)-C(22)-S(2)	107.25(13)
C(19)-C(22)-S(2)	120.67(13)
O(2)-C(23)-N(2)	120.38(16)
O(2)-C(23)-C(22)	122.43(16)
N(2)-C(23)-C(22)	117.19(16)
N(2)-C(24)-C(25)	122.63(16)
N(2)-C(24)-S(2)	114.77(13)
C(25)-C(24)-S(2)	122.56(13)
C(30)-C(25)-C(26)	119.72(17)
C(30)-C(25)-C(24)	118.82(16)
C(26)-C(25)-C(24)	121.46(16)
C(27)-C(26)-C(25)	120.32(17)
C(27)-C(26)-H(26)	118.7(13)
C(25)-C(26)-H(26)	121.0(13)
C(26)-C(27)-C(28)	118.43(17)
C(26)-C(27)-H(27)	119.4(14)
C(28)-C(27)-H(27)	122.1(14)
C(29)-C(28)-C(27)	122.63(17)
C(29)-C(28)-N(4)	118.23(16)
C(27)-C(28)-N(4)	119.15(16)
C(28)-C(29)-C(30)	118.53(17)
C(28)-C(29)-H(29)	120.5(14)
C(30)-C(29)-H(29)	120.9(14)
C(29)-C(30)-C(25)	120.34(17)
C(29)-C(30)-H(30)	117.4(13)
C(25)-C(30)-H(30)	122.2(13)
O(1)-C(31)-C(32)	108.28(16)
O(1)-C(31)-H(31B)	108.5(15)
C(32)-C(31)-H(31B)	110.8(15)
O(1)-C(31)-H(31A)	109.3(15)
C(32)-C(31)-H(31A)	110.5(15)
H(31B)-C(31)-H(31A)	109(2)
C(31)-C(32)-H(32C)	112.1(16)
C(31)-C(32)-H(32B)	108.4(16)

H(32C)-C(32)-H(32B)	108(2)
C(31)-C(32)-H(32A)	111.8(16)
H(32C)-C(32)-H(32A)	109(2)
H(32B)-C(32)-H(32A)	107(2)
O(2)-C(33)-C(34)	107.46(15)
O(2)-C(33)-H(33B)	107.7(13)
C(34)-C(33)-H(33B)	111.4(13)
O(2)-C(33)-H(33A)	108.8(14)
C(34)-C(33)-H(33A)	110.5(14)
H(33B)-C(33)-H(33A)	110.9(19)
C(33)-C(34)-H(34B)	110.3(14)
C(33)-C(34)-H(34A)	112.9(14)
H(34B)-C(34)-H(34A)	108(2)
C(33)-C(34)-H(34C)	109.0(14)
H(34B)-C(34)-H(34C)	108(2)
H(34A)-C(34)-H(34C)	108(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x-1,-y+1,-z+2

Tabelle 10.7: *Crystal data and structure refinement for fo6305.*

Identification code	FO6305
Empirical formula	C38 H38 N4 O2 S2
Formula weight	646.84
Temperature	133(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 11.2733(7) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 6.1479(4) Å $\beta = 90.371(4)^\circ$. c = 22.9177(12) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	1588.33(17) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.353 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.210 mm ⁻¹
F(000)	684
Crystal size	0.122 x 0.088 x 0.042 mm ³
Theta range for data collection	2.01 to 25.68°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -7 ≤ k ≤ 6, -24 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	12545
Independent reflections	3002 [R(int) = 0.0685]
Completeness to theta = 99.5%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.6134
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3002 / 0 / 211
Goodness-of-fit on F ²	1.124
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0984, wR2 = 0.1595
R indices (all data)	R1 = 0.1653, wR2 = 0.1865
Largest diff. peak and hole	0.504 and -0.374 e.Å ⁻³

Tabelle 10.8: *Bond lengths [Å] and angles [°] for fo6305.*

S(1)-C(9)	1.731(5)
S(1)-C(7)	1.737(5)
O(1)-C(8)	1.341(6)
O(1)-C(18)	1.432(6)
N(1)-C(9)	1.299(6)
N(1)-C(8)	1.373(6)
N(2)-C(13)	1.378(6)
N(2)-C(16)	1.423(7)

N(2)-C(17)	1.442(6)
C(1)-C(6)	1.384(7)
C(1)-C(2)	1.399(6)
C(1)-C(1)#1	1.505(9)
C(2)-C(3)	1.386(6)
C(2)-H(2A)	0.9500
C(3)-C(4)	1.388(7)
C(3)-H(3A)	0.9500
C(4)-C(5)	1.395(7)
C(4)-C(7)	1.470(6)
C(5)-C(6)	1.392(6)
C(5)-H(5A)	0.9500
C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-C(8)	1.366(7)
C(9)-C(10)	1.467(6)
C(10)-C(15)	1.388(7)
C(10)-C(11)	1.397(6)
C(11)-C(12)	1.386(6)
C(11)-H(11A)	0.9500
C(12)-C(13)	1.399(7)
C(12)-H(12A)	0.9500
C(13)-C(14)	1.411(6)
C(14)-C(15)	1.383(6)
C(14)-H(14A)	0.9500
C(15)-H(15A)	0.9500
C(16)-H(16A)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800
C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-C(19)	1.452(9)
C(18)-H(18A)	0.9900
C(18)-H(18B)	0.9900
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800

C(19)-H(19C)	0.9800
C(9)-S(1)-C(7)	90.1(3)
C(8)-O(1)-C(18)	116.1(4)
C(9)-N(1)-C(8)	110.3(4)
C(13)-N(2)-C(16)	121.3(4)
C(13)-N(2)-C(17)	120.1(4)
C(16)-N(2)-C(17)	118.3(4)
C(6)-C(1)-C(2)	116.5(4)
C(6)-C(1)-C(1)#1	122.2(5)
C(2)-C(1)-C(1)#1	121.3(6)
C(3)-C(2)-C(1)	121.6(5)
C(3)-C(2)-H(2A)	119.2
C(1)-C(2)-H(2A)	119.2
C(2)-C(3)-C(4)	121.6(5)
C(2)-C(3)-H(3A)	119.2
C(4)-C(3)-H(3A)	119.2
C(3)-C(4)-C(5)	117.3(4)
C(3)-C(4)-C(7)	120.6(5)
C(5)-C(4)-C(7)	122.0(5)
C(6)-C(5)-C(4)	120.7(5)
C(6)-C(5)-H(5A)	119.6
C(4)-C(5)-H(5A)	119.6
C(1)-C(6)-C(5)	122.4(5)
C(1)-C(6)-H(6A)	118.8
C(5)-C(6)-H(6A)	118.8
C(8)-C(7)-C(4)	130.7(5)
C(8)-C(7)-S(1)	107.4(4)
C(4)-C(7)-S(1)	121.5(4)
O(1)-C(8)-C(7)	122.9(4)
O(1)-C(8)-N(1)	119.6(5)
C(7)-C(8)-N(1)	117.5(5)
N(1)-C(9)-C(10)	123.2(5)
N(1)-C(9)-S(1)	114.6(4)
C(10)-C(9)-S(1)	122.2(4)
C(15)-C(10)-C(11)	117.3(4)

C(15)-C(10)-C(9)	122.4(5)
C(11)-C(10)-C(9)	120.1(5)
C(12)-C(11)-C(10)	121.7(5)
C(12)-C(11)-H(11A)	119.2
C(10)-C(11)-H(11A)	119.2
C(11)-C(12)-C(13)	120.9(5)
C(11)-C(12)-H(12A)	119.6
C(13)-C(12)-H(12A)	119.6
N(2)-C(13)-C(12)	121.3(4)
N(2)-C(13)-C(14)	121.2(5)
C(12)-C(13)-C(14)	117.5(4)
C(15)-C(14)-C(13)	120.6(5)
C(15)-C(14)-H(14A)	119.7
C(13)-C(14)-H(14A)	119.7
C(14)-C(15)-C(10)	122.1(5)
C(14)-C(15)-H(15A)	119.0
C(10)-C(15)-H(15A)	119.0
N(2)-C(16)-H(16A)	109.5
N(2)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
N(2)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
N(2)-C(17)-H(17A)	109.5
N(2)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
N(2)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
O(1)-C(18)-C(19)	108.1(5)
O(1)-C(18)-H(18A)	110.1
C(19)-C(18)-H(18A)	110.1
O(1)-C(18)-H(18B)	110.1
C(19)-C(18)-H(18B)	110.1
H(18A)-C(18)-H(18B)	108.4
C(18)-C(19)-H(19A)	109.5

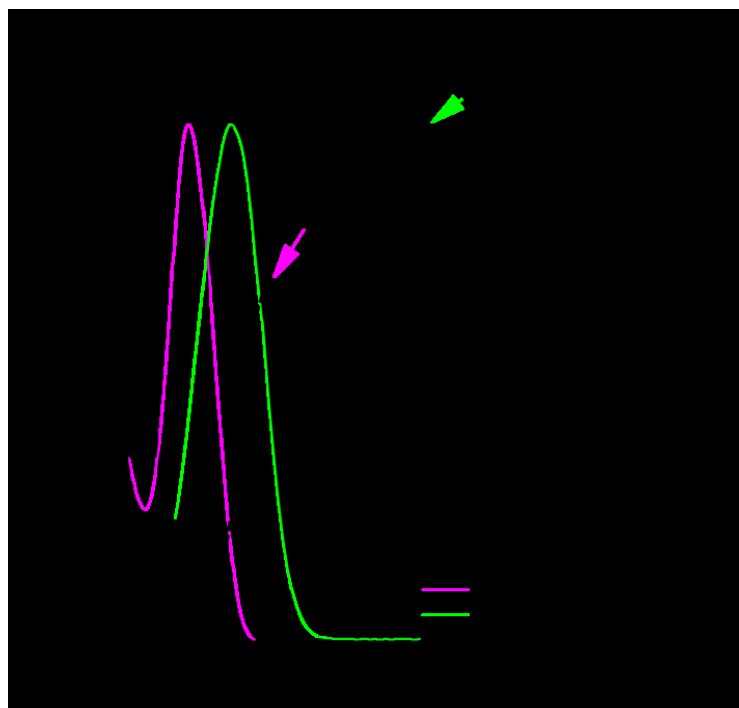


Abbildung 10.1: Fluoreszenzanregungs-Spektrum von **34b**.

C(18)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(18)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x-1,-y+1,-z+2

LITERATUR

- [1] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, **abgerufen: 2018-05-31 12:03:24**.
- [2] https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/, **abgerufen: 01.04.2018, 15:23 Uhr**.
- [3] X. H. Raghu Das, Khasha Ghaffarzadeh, Printed, Organic & Flexible Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2017-2027, IDTechEx, **2016**, (besucht am 12. 12. 2017).
- [4] A. Colsmann, Diss., Universität Fridericiana Karlsruhe, **2008**.
- [5] Li Yaowen, Xu Guiying, Cui Chaohua, Li Yongfang, *Advanced Energy Materials* **2017**, 8, 1701791, DOI [10.1002/aenm.201701791](https://doi.org/10.1002/aenm.201701791).
- [6] D. J. Lipomi, *Joule* **2018**, 2, 195–198, DOI [10.1016/j.joule.2017.12.011](https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.12.011).
- [7] H. Zhu, Y. Shen, Y. Li, J. Tang, *Journal of Semiconductors* **2018**, 39, 011011, DOI [10.1088/1674-4926/39/1/011011](https://doi.org/10.1088/1674-4926/39/1/011011).
- [8] V. Correia, K. . Y. Mitra, H. Castro, J. G. Rocha, E. Sowade, R. R. Baumann, S. Lanceros-Mendez, *Journal of Manufacturing Processes* **2018**, 31, 364–371, DOI [10.1016/j.jmapro.2017.11.016](https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2017.11.016).
- [9] J. S. Chang, A. F. Facchetti, R. Reuss, *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems* **2017**, 7, 7–26, DOI [10.1109/JETCAS.2017.2673863](https://doi.org/10.1109/JETCAS.2017.2673863).
- [10] J. Guo, X.-L. Li, H. Nie, W. Luo, S. Gan, S. Hu, R. Hu, A. Qin, Z. Zhao, S.-J. Su, B. Z. Tang, *Advanced Functional Materials* **2017**, 27, 1606458, DOI [10.1002/adfm.201606458](https://doi.org/10.1002/adfm.201606458).

- [11] D. Zhang, J. Qiao, D. Zhang, L. Duan, *Advanced Materials* **2017**, 29, 1702847, DOI [10.1002/adma.201702847](https://doi.org/10.1002/adma.201702847).
- [12] S. A. Gevorgyan, I. M. Heckler, E. Bundgaard, M. Corazza, M. Hösel, R. R. Søndergaard, G. A. dos Reis Benatto, M. Jørgensen, F. C. Krebs, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2017**, 50, 103001, DOI [10.1088/1361-6463/50/10/103001](https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/10/103001).
- [13] S. Rafique, S. M. Abdullah, K. Sulaiman, M. Iwamoto, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 84, 43–53, DOI [10.1016/j.rser.2017.12.008](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.12.008).
- [14] S. Das, F. Herrmann-Westendorf, F. H. Schacher, E. Täuscher, U. Ritter, B. Dietzek, M. Presselt, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8, 21512–21521, DOI [10.1021/acsami.6b06800](https://doi.org/10.1021/acsami.6b06800).
- [15] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 3376–3410, DOI [10.1002/anie.201002307](https://doi.org/10.1002/anie.201002307).
- [16] G. Biesmans, G. Verbeek, B. Verschuere, M. van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Thin Solid Films* **1989**, 169, 127–142, DOI [10.1016/S0040-6090\(89\)80011-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(89)80011-2).
- [17] N. T. Shewmon, D. L. Watkins, J. F. Galindo, R. B. Zerdan, J. Chen, J. Keum, A. E. Roitberg, J. Xue, R. K. Castellano, *Advanced Functional Materials* **2015**, 25, 5166–5177, DOI [10.1002/adfm.201501815](https://doi.org/10.1002/adfm.201501815).
- [18] Z. Li, J. Bian, Y. Wang, F. Jiang, G. Liang, P. He, Q. Hou, J. Tong, Y. Liang, Z. Zhong, Y. Zhou, W. Tian, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, 130, 336–346, DOI [10.1016/j.solmat.2014.07.031](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.07.031).
- [19] B. Kitchen, O. Awartani, R. J. Kline, T. McAfee, H. Ade, B. T. O'Connor, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, 13208–13216, DOI [10.1021/am508855s](https://doi.org/10.1021/am508855s).
- [20] K. B. Blodgett, *Journal of the American Chemical Society* **1934**, 56, 495–495, DOI [10.1021/ja01317a513](https://doi.org/10.1021/ja01317a513).
- [21] K. B. Blodgett, *KolloidZeitschrift* **1935**, 258–263.
- [22] K. B. Blodgett, I. Langmuir, *Physical Review* **1937**, 51, 964–982, DOI [10.1103/PhysRev.51.964](https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.964).
- [23] G. Khanarian, *Thin Solid Films* **1987**, 152, 265–274, DOI [10.1016/0040-6090\(87\)90420-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(87)90420-2).
- [24] I. I. I. Donald H. McCullough, S. L. Regen, *Chemical Communications* **2004**, 0, 2787–2791, DOI [10.1039/B410027C](https://doi.org/10.1039/B410027C).

- [25] J. A. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnaes, D. K. Schwartz, *Science* **1994**, 263, 1726–1733, DOI [10.1126/science.8134836](https://doi.org/10.1126/science.8134836).
- [26] Ariga Katsuhiko, Yamauchi Yusuke, Mori Taizo, Hill Jonathan P., *Advanced Materials* **2013**, 25, 6477–6512, DOI [10.1002/adma.201302283](https://doi.org/10.1002/adma.201302283).
- [27] H.-W. Luo, Z.-T. Liu, *Chinese Chemical Letters* **2016**, 27, 1283–1292, DOI [10.1016/j.cclet.2016.07.003](https://doi.org/10.1016/j.cclet.2016.07.003).
- [28] A. A. Raheem, S. Kamaraj, V. Sannasi, C. Praveen, *Organic Chemistry Frontiers* **2018**, 5, 777–787, DOI [10.1039/C7QO00920H](https://doi.org/10.1039/C7QO00920H).
- [29] Q. Tu, Z. Yin, Y. Ma, S.-C. Chen, Q. Zheng, *Dyes and Pigments* **2018**, 149, 747–754, DOI [10.1016/j.dyepig.2017.11.052](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.052).
- [30] S. D. Collins, N. A. Ran, M. C. Heiber, T.-Q. Nguyen, *Advanced Energy Materials* **2017**, 7, 1602242, DOI [10.1002/aenm.201602242](https://doi.org/10.1002/aenm.201602242).
- [31] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces, 6th Edition*, Wiley & Sons Ltd, **1997**, 808 S.
- [32] U. Lehmann, *Thin Solid Films* **1988**, 160, 257–269, DOI [10.1016/0040-6090\(88\)90069-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90069-7).
- [33] G. J. Ashwell, R. C. Hargreaves, C. E. Baldwin, G. S. Bahra, C. R. Brown, *Nature* **1992**, 357, 393–395, DOI [10.1038/357393a0](https://doi.org/10.1038/357393a0).
- [34] M. Matsumoto, H. Miyasaka, T. Sekiguchi, M. Tanaka, H. Tachibana, T. Nakamura, E. Manda, Y. Kawabata, M. Sugi, *Thin Solid Films* **1989**, 178, 367–372, DOI [10.1016/0040-6090\(89\)90324-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90324-6).
- [35] A. A. Turshatov, M. L. Bossi, D. Möbius, S. W. Hell, A. I. Vedernikov, S. P. Gromov, N. A. Lobova, M. V. Alfimov, S. Y. Zaitsev, *Thin Solid Films* **2005**, 476, 336–339, DOI [10.1016/j.tsf.2004.10.052](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.052).
- [36] S. L. Selektor, M. A. Shcherbina, A. V. Bakirov, P. Batat, C. Grauby-Heywang, S. Grigorian, V. V. Arslanov, S. N. Chvalun, *Langmuir* **2016**, 32, 637–643, DOI [10.1021/acs.langmuir.5b04075](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04075).
- [37] H. Chen, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 5949–5955, DOI [10.1021/jp9537421](https://doi.org/10.1021/jp9537421).
- [38] K. Liang, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 13379–13384, DOI [10.1021/j100101a043](https://doi.org/10.1021/j100101a043).
- [39] H. Chen, W. G. Herkstroeter, J. Perlstein, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 5138–5146, DOI [10.1021/j100070a033](https://doi.org/10.1021/j100070a033).

- [40] C. K. Lo, C.-Y. Wang, S. D. Oosterhout, Z. Zheng, X. Yi, C. Fuentes-Hernandez, F. So, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, M. F. Toney, B. Kippelen, J. R. Reynolds, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 11995–12004, DOI [10.1021/acsami.7b18239](https://doi.org/10.1021/acsami.7b18239).
- [41] K. Berg, P. K. Selbo, A. Weyergang, A. Dietze, L. Prasmickaite, A. Bonsted, B. Ø. Engesaeter, E. Angell-Petersen, T. Warloe, N. Frandsen, A. Høgset, *Journal of Microscopy* **2005**, *218*, 133–147, DOI [10.1111/j.1365-2818.2005.01471.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2005.01471.x).
- [42] H. Mojzisoava, S. Bonneau, P. Maillard, K. Berg, D. Brault, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2009**, *8*, 778–787, DOI [10.1039/B822269J](https://doi.org/10.1039/B822269J).
- [43] L. Chen, C. Geiger, J. Perlstein, D. G. Whitten, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 9161–9167, DOI [10.1021/jp990857m](https://doi.org/10.1021/jp990857m).
- [44] T. Nagamura, S. Kamata, K. Toyozawa, T. Ogawa, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **2010**, *94*, 87–91, DOI [10.1002/bbpc.19900940118](https://doi.org/10.1002/bbpc.19900940118).
- [45] T. A. Sherstneva, K. P. Birin, V. V. Arslanov, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2013**, *49*, 66–79, DOI [10.1134/S2070205113010115](https://doi.org/10.1134/S2070205113010115).
- [46] K. Taniike, T. Matsumoto, T. Sato, Y. Ozaki, K. Nakashima, K. Iriyama, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 15508–15516, DOI [10.1021/jp960835p](https://doi.org/10.1021/jp960835p).
- [47] N. P. W. Pieczonka, G. Moula, R. F. Aroca, *Langmuir* **2009**, *25*, 11261–11264, DOI [10.1021/la902486w](https://doi.org/10.1021/la902486w).
- [48] I. Furman, D. G. Whitten, T. L. Penner, A. Ulman, H. C. Geiger, *Langmuir* **1994**, *10*, 837–843, DOI [10.1021/la00015a039](https://doi.org/10.1021/la00015a039).
- [49] E. Täuscher, D. Weiß, R. Beckert, J. Fabian, A. Assumpção, H. Görls, *Tetrahedron Letters* **2011**, *52*, 2292–2294, DOI [10.1016/j.tetlet.2011.02.048](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.02.048).
- [50] P. Ulrich, A. Cerami, *Journal of Medicinal Chemistry* **1982**, *25*, 654–657, DOI [10.1021/jm00348a009](https://doi.org/10.1021/jm00348a009).
- [51] D. A. Handley, R. N. Saunders, *Drug Development Research* **1986**, *7*, 361–375, DOI [10.1002/ddr.430070407](https://doi.org/10.1002/ddr.430070407).
- [52] N. D. Cook, R. Cammack, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **1985**, *240*, 9–14, DOI [10.1016/0003-9861\(85\)90002-5](https://doi.org/10.1016/0003-9861(85)90002-5).
- [53] F. A. J. Kerdesky, J. H. Holms, J. L. Moore, R. L. Bell, R. D. Dyer, G. W. Carter, D. W. Brooks, *Journal of Medicinal Chemistry* **1991**, *34*, 2158–2165, DOI [10.1021/jm00111a035](https://doi.org/10.1021/jm00111a035).

- [54] F. A. J. Kerdesky, L. S. Seif, *Synthetic Communications* **1995**, 25, 2639–2645, DOI [10.1080/00397919508011810](https://doi.org/10.1080/00397919508011810).
- [55] F. A. J. Kerdesky, C. D. W. Brooks, K. I. Hulkower, J. B. Bouska, R. L. Bell, *Bio-organic & Medicinal Chemistry* **1997**, 4.
- [56] E. E. Dahlke, C. J. Cramer, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2003**, 16, 336–347, DOI [10.1002/poc.634](https://doi.org/10.1002/poc.634).
- [57] U.-W. Grummt, W. Dieter, E. Birckner, R. Beckert, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 1104–1110, DOI [10.1021/jp0672003](https://doi.org/10.1021/jp0672003).
- [58] E. Täuscher, D. Weiß, R. Beckert, H. Görls, *Synthesis* **2010**, 2010, 1603–1608, DOI [10.1055/s-0029-1219759](https://doi.org/10.1055/s-0029-1219759).
- [59] K. Stippich, D. Weiß, A. Güther, H. Görls, R. Beckert, *Journal of Sulfur Chemistry* **2009**, 30, 109–118, DOI [10.1080/17415990802613369](https://doi.org/10.1080/17415990802613369).
- [60] R. Menzel, E. Täuscher, D. Weiß, R. Beckert, H. Görls, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, 636, 1380–1385, DOI [10.1002/zaac.200900523](https://doi.org/10.1002/zaac.200900523).
- [61] R. Menzel, D. Weiß, E. Täuscher, R. Beckert, H. Görls, *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, 18, 65–68, DOI [10.1016/j.inoche.2012.01.011](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.01.011).
- [62] J. Schaefer, R. Menzel, D. Weiß, B. Dietzek, R. Beckert, J. Popp, *Journal of Luminescence* **2011**, 131, 1149–1153, DOI [10.1016/j.jlumin.2011.02.021](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.02.021).
- [63] A. M. Breul, I. R. d. Moraes, R. Menzel, M. Pfeffer, A. Winter, M. D. Hager, S. Rau, B. Dietzek, R. Beckert, U. S. Schubert, *Polymer Chemistry* **2014**, 5, 2715–2724, DOI [10.1039/C3PY00915G](https://doi.org/10.1039/C3PY00915G).
- [64] S. Kupfer, Diss., Friedrich Schiller Universität Jena, Jena, **2013**.
- [65] L. K. Calderón-Ortiz, E. Täuscher, E. Leite Bastos, H. Görls, D. Weiß, R. Beckert, *European Journal of Organic Chemistry* **2012**, 2012, 2535–2541, DOI [10.1002/ejoc.201200140](https://doi.org/10.1002/ejoc.201200140).
- [66] R. Menzel, A. Breul, C. Pietsch, J. Schäfer, C. Friebe, E. Täuscher, D. Weiß, B. Dietzek, J. Popp, R. Beckert, U. S. Schubert, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, 212, 840–848, DOI [10.1002/macp.201000752](https://doi.org/10.1002/macp.201000752).
- [67] A. M. Breul, C. Pietsch, R. Menzel, J. Schäfer, A. Teichler, M. D. Hager, J. Popp, B. Dietzek, R. Beckert, U. S. Schubert, *European Polymer Journal* **2012**, 48, 1339–1347, DOI [10.1016/j.eurpolymj.2012.03.021](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.03.021).

- [68] A. Vollrath, D. Pretzel, C. Pietsch, I. Perevyazko, R. Menzel, S. Schubert, G. M. Pavlov, D. Weiß, R. Beckert, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34*, 280–280, DOI [10.1002/marc.201300030](https://doi.org/10.1002/marc.201300030).
- [69] B. Happ, J. Schäfer, R. Menzel, M. D. Hager, A. Winter, J. Popp, R. Beckert, B. Dietzek, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6277–6287, DOI [10.1021/ma201193e](https://doi.org/10.1021/ma201193e).
- [70] C. Pietsch, J. Schäfer, R. Menzel, R. Beckert, J. Popp, B. Dietzek, U. S. Schubert, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, *51*, 4765–4773, DOI [10.1002/pola.26898](https://doi.org/10.1002/pola.26898).
- [71] S. H. Habenicht, M. Siegmann, S. Kupfer, J. Kübel, D. Weiß, D. Cherek, Uwe Möller, B. Dietzek, S. Gräfe, R. Beckert, *Methods and Applications in Fluorescence* **2015**, *3*, 025005, DOI [10.1088/2050-6120/3/2/025005](https://doi.org/10.1088/2050-6120/3/2/025005).
- [72] S. H. Habenicht, S. Schramm, M. Zhu, R. R. A. Freund, T. Langenstück, R. Strahtausen, D. Weiß, C. Biskup, R. Beckert, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2015**, *14*, 2097–2107, DOI [10.1039/C5PP00219B](https://doi.org/10.1039/C5PP00219B).
- [73] D. M. Gampe, F. Nöller, V. G. Hänsch, S. Schramm, A. Darsen, S. H. Habenicht, S. Ehrhardt, D. Weiß, H. Görls, R. Beckert, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 3232–3239, DOI [10.1016/j.tet.2016.04.046](https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.04.046).
- [74] D. M. Gampe, S. Schramm, F. Nöller, D. Weiß, H. Görls, P. Naumov, R. Beckert, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 10220–10223, DOI [10.1039/C7CC05224C](https://doi.org/10.1039/C7CC05224C).
- [75] D. M. Gampe, V. G. Hänsch, S. Schramm, R. Menzel, D. Weiß, R. Beckert, *European Journal of Organic Chemistry* **2017**, *2017*, 1369–1379, DOI [10.1002/ejoc.201601521](https://doi.org/10.1002/ejoc.201601521).
- [76] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, *Progress in Polymer Science*, Topical issue on Conductive Polymers **2013**, *38*, 1929–1940, DOI [10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001).
- [77] E. Täuscher, Diss., Friedrich Schiller Universität Jena, Jena, **2012**.
- [78] S. H. Habenicht, Diss., Friedrich Schiller Universität Jena, Jena, **2015**.
- [79] S. H. Habenicht, S. Schramm, S. Fischer, T. Sachse, F. Herrmann-Westendorf, A. Bellmann, B. Dietzek, M. Presselt, D. Weiß, R. Beckert, H. Görls, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 958–971, DOI [10.1039/C5TC03632A](https://doi.org/10.1039/C5TC03632A).
- [80] Z. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, F. Würthner, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 436–449, DOI [10.1002/chem.200600889](https://doi.org/10.1002/chem.200600889).

- [81] M. Kaufmann, M. L. Hupfer, T. Sachse, F. Herrmann-Westendorf, D. Weiß, B. Dietzek, R. Beckert, M. Presselt, *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, 526, 410–418, DOI [10.1016/j.jcis.2018.04.105](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.105).
- [82] T. C. T. Pham, T. H. Nguyen, K. B. Yoon, *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 8693–8698, DOI [10.1002/anie.201301766](https://doi.org/10.1002/anie.201301766).
- [83] E. Täuscher, L. Calderón-Ortiz, D. Weiß, R. Beckert, H. Görls, *Synthesis* **2011**, 2011, 2334–2339, DOI [10.1055/s-0030-1260670](https://doi.org/10.1055/s-0030-1260670).
- [84] R. Menzel, S. Kupfer, R. Mede, D. Weiß, H. Görls, L. González, R. Beckert, *European Journal of Organic Chemistry* **2012**, 2012, 5231–5247, DOI [10.1002/ejoc.201200688](https://doi.org/10.1002/ejoc.201200688).
- [85] A. Gupta, V. Armel, W. Xiang, A. Bilic, R. A. Evans, *Dyes and Pigments* **2015**, 113, 280–288, DOI [10.1016/j.dyepig.2014.08.023](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.08.023).
- [86] Z. Jiang, T. Ye, C. Yang, D. Yang, M. Zhu, C. Zhong, J. Qin, D. Ma, *Chemistry of Materials* **2011**, 23, 771–777, DOI [10.1021/cm1018585](https://doi.org/10.1021/cm1018585).
- [87] C.-H. Yang, F.-J. Liu, L.-R. Huang, T.-L. Wang, W.-C. Lin, M. Sato, C.-H. Chen, C.-C. Chang, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, 617, 101–110, DOI [10.1016/j.jelechem.2008.01.015](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.01.015).
- [88] M. Matis, P. Rapt, V. Lukes, H. Hartmann, L. Dunsch, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114, 4451–4460, DOI [10.1021/jp912213v](https://doi.org/10.1021/jp912213v).
- [89] D. J. Titheridge, M. A. Barteau, H. Idriss, *Langmuir* **2001**, 17, 2120–2128, DOI [10.1021/la000931o](https://doi.org/10.1021/la000931o).
- [90] M. R. Böhmer, Y. E. A. Sofi, A. Foissy, *Journal of Colloid and Interface Science* **1994**, 164, 126–135, DOI [10.1006/jcis.1994.1151](https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1151).
- [91] J. Griffiths, *Chemie in unserer Zeit* **1993**, 27, 21–31, DOI [10.1002/ciuz.19930270104](https://doi.org/10.1002/ciuz.19930270104).
- [92] O. N. Witt, *Journal of the chemical society* **1886**, L, 947.
- [93] V. Sharma, J. J. Tepe, *Organic Letters* **2005**, 7, 5091–5094, DOI [10.1021/ol052118w](https://doi.org/10.1021/ol052118w).
- [94] B. Neises, W. Steglich, *Angewandte Chemie* **1978**, 90, 556–557, DOI [10.1002/ange.19780900718](https://doi.org/10.1002/ange.19780900718).
- [95] K. G. Konya, T. Paul, S. Lin, J. Luszyk, K. U. Ingold, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 7518–7527, DOI [10.1021/ja993570b](https://doi.org/10.1021/ja993570b).

- [96] C. Liu, Y. Zhang, N. Liu, J. Qiu, *Green Chemistry* **2012**, *14*, 2999–3003, DOI [10.1039/C2GC36098E](https://doi.org/10.1039/C2GC36098E).
- [97] (N. C. Kaarsholm, O. Birk, P. Madsen, S. Oestergaard, P. Jakobsen, T. Moeller), WO2006082245 (A1), CIB: A61K38/28, **2006**.
- [98] L. K. C. Ortiz, H. Würfel, E. Täuscher, D. Weiß, E. Birckner, H. Görls, R. Beckert, *Synthesis* **2014**, *46*, 126–134, DOI [10.1055/s-0033-1340048](https://doi.org/10.1055/s-0033-1340048).
- [99] H. Würfel, H. Görls, D. Weiß, R. Beckert, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2013**, *69*, o1821–o1821, DOI [10.1107/S1600536813031334](https://doi.org/10.1107/S1600536813031334).
- [100] M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130–158, DOI [10.1039/B313104A](https://doi.org/10.1039/B313104A).
- [101] A. Ghodbane, W. B. Fellows, J. R. Bright, D. Ghosh, N. Saffon, L. M. Tolbert, S. Fery-Forgues, K. M. Solntsev, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 2793–2801, DOI [10.1039/C5TC03776J](https://doi.org/10.1039/C5TC03776J).
- [102] J. Yamashita, T. Kurosawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **1960**, *15*, 802–821, DOI [10.1143/JPSJ.15.802](https://doi.org/10.1143/JPSJ.15.802).
- [103] T. Kurosawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **1960**, *15*, 1211–1216, DOI [10.1143/JPSJ.15.1211](https://doi.org/10.1143/JPSJ.15.1211).
- [104] T. Sharma, R. Singhal, R. Vishnoi, G. B. V. S. Lakshmi, S. Chand, D. K. Avasthi, A. Kanjilal, S. K. Biswas, *Vacuum* **2017**, *135*, 73–85, DOI [10.1016/j.vacuum.2016.10.027](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.10.027).
- [105] Y. Takeuti, H. Funada, *Journal of the Physical Society of Japan* **1965**, *20*, 1854–1865, DOI [10.1143/JPSJ.20.1854](https://doi.org/10.1143/JPSJ.20.1854).
- [106] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *68*, 234–246, DOI [10.1016/j.rser.2016.09.097](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097).
- [107] R. Menzel, D. Ogermann, S. Kupfer, D. Weiß, H. Görls, K. Kleinermanns, L. González, R. Beckert, *Dyes and Pigments* **2012**, *94*, 512–524, DOI [10.1016/j.dyepig.2012.02.014](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.02.014).
- [108] Balintová Jana, Plucnara Medard, Vidláková Pavlína, Pohl Radek, Havran Luděk, Fojta Miroslav, Hocek Michal, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 12720–12731, DOI [10.1002/chem.201301868](https://doi.org/10.1002/chem.201301868).
- [109] P. Vidláková, H. Pivoňková, M. Fojta, L. Havran, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2015**, *146*, 839–847, DOI [10.1007/s00706-015-1435-6](https://doi.org/10.1007/s00706-015-1435-6).

- [110] A. S. Saraç, B. Ustamehmetoğlu, A. Leiminer, B. Stephan, A. Mannschreck, *Electrochimica Acta* **1997**, 42, 3629–3635, DOI [10.1016/S0013-4686\(97\)00030-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00030-3).
- [111] M. A. La-Scalea, C. M. d. S. Menezes, M. S. d. S. Julião, M. C. Chung, S. H. P. Serrano, E. I. Ferreira, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, 16, 774–782, DOI [10.1590/S0103-50532005000500015](https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000500015).
- [112] M. Aravena C, R. Figueroa, C. Olea-Azar, V. J. Arán, *Journal of the Chilean Chemical Society* **2010**, 55, 244–249, DOI [10.4067/S0717-97072010000200022](https://doi.org/10.4067/S0717-97072010000200022).
- [113] S. Hotta, T. Yamao, S. Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Iwasa, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, 2, 965–980, DOI [10.1039/C3TC31998A](https://doi.org/10.1039/C3TC31998A).
- [114] T. Kolter, Thieme RÖMPP Phospholipide, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-01940#Literatur> (besucht am 31. 01. 2018).
- [115] O. Maier, V. Oberle, D. Hoekstra, *Chemistry and Physics of Lipids* **2002**, 116, 3–18, DOI [10.1016/S0009-3084\(02\)00017-8](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(02)00017-8).
- [116] J. Li, X. Wang, T. Zhang, C. Wang, Z. Huang, X. Luo, Y. Deng, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* **2015**, 10, 81–98, DOI [10.1016/j.ajps.2014.09.004](https://doi.org/10.1016/j.ajps.2014.09.004).
- [117] L. Liu, W. Zhan, *Langmuir* **2012**, 28, 4877–4882, DOI [10.1021/la204642a](https://doi.org/10.1021/la204642a).
- [118] H. Xie, K. Jiang, W. Zhan, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13, 17712–17721, DOI [10.1039/C1CP21701A](https://doi.org/10.1039/C1CP21701A).
- [119] M. Magliulo, A. Mallardi, M. Y. Mulla, S. Cotrone, B. R. Pistillo, P. Favia, I. Vikholm-Lundin, G. Palazzo, L. Torsi, *Advanced Materials* **2013**, 25, 2090–2094, DOI [10.1002/adma.201203587](https://doi.org/10.1002/adma.201203587).
- [120] J. Luczak, J. Hupka, J. Thöming, C. Jungnickel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 329, 125–133, DOI [10.1016/j.colsurfa.2008.07.012](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.012).
- [121] R. Sasaki, S. Murata, *Langmuir* **2008**, 24, 2387–2394, DOI [10.1021/la702849c](https://doi.org/10.1021/la702849c).
- [122] T. Namani, D. W. Deamer, *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2008**, 38, 329–341, DOI [10.1007/s11084-008-9131-8](https://doi.org/10.1007/s11084-008-9131-8).
- [123] S. H. Habenicht, P. Rohland, J. Reichel, T. Biver, P. Minei, D. Jakobi, A. Pucci, D. Weiß, R. Beckert, H. Görls, *Synthesis* **2017**, DOI [10.1055/s-0036-1588581](https://doi.org/10.1055/s-0036-1588581).
- [124] P. Rohland, Diss., Friedrich Schiller Universität Jena, Jena, **2016**, 70 S.

- [125] G. Basu Ray, I. Chakraborty, S. P. Moulik, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 294, 248–254, DOI [10.1016/j.jcis.2005.07.006](#).
- [126] Z. H. Khan, B. N. Khanna, *The Journal of Chemical Physics* **1973**, 59, 3015–3019, DOI [10.1063/1.1680437](#).
- [127] L. P. Hammett, *Journal of the American Chemical Society* **1937**, 59, 96–103, DOI [10.1021/ja01280a022](#).
- [128] Hollingsworth Chad A., Seybold Paul G., Hadad Christopher M., *International Journal of Quantum Chemistry* **2002**, 90, 1396–1403, DOI [10.1002/qua.10362](#).
- [129] A. Arcadi, O. A. Attanasi, B. Guidi, E. Rossi, S. Santeusano, *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, 1999, 3117–3126, DOI [10.1002/\(SICI\)1099-0690\(199911\)1999:11<3117::AID-EJOC3117>3.0.CO;2-O](#).
- [130] G. B. Gavioli, M. Borsari, C. Fontanesi, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1993**, 89, 3931–3939, DOI [10.1039/FT9938903931](#).
- [131] R. Andreoli, G. B. Gavioli, M. Borsari, C. Fontanesi, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1994**, 90, 3241–3244, DOI [10.1039/FT9949003241](#).
- [132] W. Reusch, Conformations of Biphenyls, Chemistry LibreTexts, **2013**, (besucht am 22.02.2018).
- [133] M. P. Johansson, J. Olsen, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, 4, 1460–1471, DOI [10.1021/ct800182e](#).
- [134] F. Grein, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, 3823–3827, DOI [10.1021/jp0122124](#).
- [135] D. Vonlanthen, A. Mishchenko, M. Elbing, M. Neuburger, T. Wandlowski, M. Mayor, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 8886–8890, DOI [10.1002/anie.200903946](#).
- [136] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. d. S. Filho, J. Cornil, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, 99, 5804–5809, DOI [10.1073/pnas.092143399](#).
- [137] V. Sivasakthi, A. Anbarasu, S. Ramaiah, *Cell Biochemistry and Biophysics* **2013**, 67, 853–863, DOI [10.1007/s12013-013-9573-0](#).
- [138] P. Song, S. Guerin, S. J. R. Tan, H. V. Annadata, X. Yu, M. Scully, Y. M. Han, M. Roemer, K. P. Loh, D. Thompson, C. A. Nijhuis, *Advanced Materials*, n/a–n/a, DOI [10.1002/adma.201706322](#).

- [139] M. Kolek, F. Otteny, P. Schmidt, C. Mück-Lichtenfeld, C. Einholz, J. Becking, E. Schleicher, M. Winter, P. Bieker, B. Esser, *Energy & Environmental Science* **2017**, *10*, 2334–2341, DOI [10.1039/C7EE01473B](https://doi.org/10.1039/C7EE01473B).
- [140] Y. Shao, G.-Z. Yin, X. Ren, X. Zhang, J. Wang, K. Guo, X. Li, C. Wesdemiotis, W.-B. Zhang, S. Yang, M. Zhu, B. Sun, *RSC Advances* **2017**, *7*, 6530–6537, DOI [10.1039/C6RA28147H](https://doi.org/10.1039/C6RA28147H).
- [141] Y. Sagara, T. Kato, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 605–610, DOI [10.1038/nchem.411](https://doi.org/10.1038/nchem.411).
- [142] D. Albanese, D. Landini, M. Penso, S. Petricci, *Synlett* **1999**, *1999*, 199–200, DOI [10.1055/s-1999-2583](https://doi.org/10.1055/s-1999-2583).
- [143] J. Hassan, L. Lavenot, C. Gozzi, M. Lemaire, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 857–858, DOI [10.1016/S0040-4039\(98\)02538-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)02538-6).
- [144] W. M. Seganish, M. E. Mowery, S. Riggleman, P. DeShong, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2117–2121, DOI [10.1016/j.tet.2004.12.040](https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.12.040).
- [145] T. Peng, N.-K. Wong, X. Chen, Y.-K. Chan, D. H.-H. Ho, Z. Sun, J. J. Hu, J. Shen, H. El-Nezami, D. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 11728–11734, DOI [10.1021/ja504624q](https://doi.org/10.1021/ja504624q).
- [146] P. D. Beer, P. A. Gale, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 486–516, DOI [10.1002/1522-3773\(20010202\)40:3<486::AID-ANIE486>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1522-3773(20010202)40:3<486::AID-ANIE486>3.0.CO;2-P).
- [147] A. Lesac, S. Narančić, M. Šepelj, D. W. Bruce, V. Šunjić, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2731–2737, DOI [10.1016/S0957-4166\(03\)00576-7](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(03)00576-7).
- [148] (T. Tanaka, JP, H. Kita, JP, K. Hirai, JP, C. Takemura, JP), 7709829, **2010**.
- [149] Pubchem, FHCSCJOASXGQMX-UHFFFAOYSA-N, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/89978058> (besucht am 13.03.2018).
- [150] M. Hojo, M. Utaka, Z. Yoshida, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 4255–4262, DOI [10.1016/S0040-4020\(01\)91636-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)91636-9).
- [151] Tony W., *Pharmazie in unserer Zeit* **2006**, *11*, 95–95, DOI [10.1002/pauz.19820110318](https://doi.org/10.1002/pauz.19820110318).

SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, der 02 März 2018

Martin Kaufmann